

THÈSE

A L'ÉTUDE DES CONTRIBUTIONS TECHNIQUES DE L'INFRAROUGE LOINTAIN ET DES VIBRATIONS EXTERNES DE QUELQUES CRISTAUX HYDRATES

présentée à

la FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ EN PHYSIQUE

par

Man Mohan PRADHAN

Soutenue publiquement le 2 Octobre 1972, devant la Commission d'Examen

Jury :

MM. J. BARRIOL, *Président*
H. BIZETTE, *Examineur*
A. HADNI, *Examineur*
M. ITO, *Invité*



Digitized by the Internet Archive
in 2026

https://archive.org/details/IA41551912_0004

THÈSE

A L'ÉTUDE DES CONTRIBUTIONS TECHNIQUES DE L'INFRAROUGE LOINTAIN ET DES VIBRATIONS EXTERNES DE QUELQUES CRISTAUX HYDRATES

présentée à

la FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ EN PHYSIQUE

par

Man Mohan PRADHAN

Soutenue publiquement le 2 Octobre 1972, devant la Commission d'Examen

Jury :

MM. J. BARRIOL, *Président*
H. BIZETTE, *Examineur*
A. HADNI, *Examineur*
M. ITO, *Invité*

THÈSE

A L'ÉTUDE DES
CONTRIBUTIONS TECHNIQUES
DE L'INFRAROUGE LOINTAIN
ET DES VIBRATIONS EXTERNES DE QUELQUES
CRISTAUX HYDRATES

Présentée à

LA FACULTÉ DES SCIENCES DE L'UNIVERSITÉ DE NANCY I

pour obtenir le titre de

DOCTEUR D'UNIVERSITÉ EN PHYSIQUE

par

M. M. PRADHAN



Reçu par la bibliothèque de la Faculté des Sciences de l'Université de Nancy I le 10/05/1967

1967

UNIV. LEIDEN
BIBL.
1967

AVANT PROPOS

Monsieur le Professeur A. HADNI m'a accueilli dans son laboratoire et proposé le sujet du présent travail. Je suis heureux de lui exprimer ma profonde reconnaissance pour toute sa sollicitude, ses nombreux conseils et suggestions, ses bienveillants encouragements et les moyens qu'il a mis à ma disposition.

Que Monsieur le Professeur J. BARRIOL et Monsieur le Professeur H. BIZETTE veuillent bien trouver ici l'expression de mes vifs remerciements pour bien voulu nous faire l'honneur d'être de notre Jury.

Je remercie également Monsieur le Professeur JEAN PAUL MATHIEU Faculté des Sciences de Paris pour m'avoir donné un cristal de Bromate de Néodyme.

Je remercie Monsieur le Professeur M. ITO de l'Université de Tohoku, Sendai, Japan pour les conseils qu'il m'a donnés.

Je remercie Monsieur le Professeur FEIX de l'Ecole des Mines de Nancy pour quelques échanges.

Je remercie également Monsieur X. GERBAUX pour son concours dans le travail de spectroscopie par interférométrie et transformation de Fourier, ainsi que Monsieur J.P. LAMBERT du Centre Calcul Automatique de l'Université de Nancy I.

Je remercie également Monsieur G. CHANIN du Service d'Aéronomie du C.N.R.S., Paris pour la travail que nous avons fait ensemble sur l'étude de transmission des grilles métalliques dans l'infrarouge lointain.

Mes remerciements vont également à Mlle. CLAUDON et Monsieur J. PERRIN pour l'aide dans la préparation des cristaux ainsi qu'à Messieurs G. MORLOT, J. CLAUDEL, B. WYNCKE, F. BREHAT, P. STRIMER, J. WEBER, R. THOMAS, Monsieur et Madame VERGNAT, Madame BLONDEL et tous mes camarades chercheurs et techniciens sans lesquels ce travail n'aurait pu être réalisé dans de bonnes conditions.

SOMMAIRE

	Page
Introduction	1
<u>PARTIE 1 - INSTRUMENTATION</u>	2
CHAPITRE I	
UTILISATION DES GRILLES COMME MONOCHROMATEURS DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN	3
I-1. Introduction	3
I-2. Description des filtres	4
I-3. Transmission des filtres	4
I-3-1. Filtres sous incidence normale	5
I-3-2. Filtres sous incidence oblique	7
I-3-3. Transmission des grilles à fils de section circulaire	7
I-4. Utilisation des filtres comme monochromateur	9
I-4-1. Système Optique	9
I-4-2. Filtrage	9
I-4-3. Description	11
CHAPITRE II	
CHAMP ELECTRIQUE DANS LES CRISTAUX FERROELECTRIQUE	13
II-1. Introduction	13
II-2. Calcul du champ électrique	14
II-3. Conclusions	196
II-4. Experimentation	196
<u>PARTIE 2. ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN DE QUELQUES CRISTAUX HYDRATES</u>	25
CHAPITRE III	
VIBRATIONS OPTIQUES DANS LES CRISTAUX	26
III-1. Interaction entre les phonons et les photons	26
III-2. La signification de $k = 0$	29
III-3. Le groupe facteur	30
III-4. Le groupe de site	30
III-5. LA liaision chimique et la liaison de Van der Weals	30

:III:

III-6. Mouvements dits optiques dans les cristaux	31
III-7. Les vibrations dans les cristaux actives en infrarouge	32
III-7(a). Considérons seulement V_j^o et V_j	33
III-7(b). Considérons V_j^o , V_L et V_j'	33
III-7(c). Considérons V_j , V_L , V_j' et V_{jk}	34
III-8. Spectre de cristaux hydratés	35

CHAPITRE IV

BROMATE DE NEODYME	37
IV-1. Structure	37
IV-1-1. Le groupe $(Nd(H_2O)_9)^{+3}$	37
IV-1-2. Le groupe bromate $(BrO_3)^{-1}$	40
IV-1-3. Liaisons par pont hydrogène	40
IV-1-4. Ion Neodyme Nd^{+3}	40
IV-2. Analyse des mouvements dans le groupe facteur	41
IV-3. Conclusion de l'analyse du groupe facteur	43
IV-4. Spectre de vibration dans l'infrarouge lointain	44
IV-4-1. lame taillée parallèlement à l'axe C_6	44
IV-4-2. lame taillée perpendiculairement à l'axe C_6	44
IV-5. Discussion	46

CHAPITRE V

CHLORURE D'ALUMINIUM HEXAHYDRATE	50
V-1. Structure	50
V-2. Analyse des mouvements dans le groupe facteur	52
V-3. Conclusion de l'analyse du groupe facteur	54
V-4. Spectre de vibration dans l'infrarouge lointain	55
V-4-1. lame taillée parallèlement à l'axe C_6	55
V-4-2. lame taillée perpendiculairement à l'axe C_6	55
V-5. Discussion	57
V-6. Conclusions	59

CHAPITRE VI

LES ALUNS FERROELECTRIQUE HYDRATES ET DEUTERIES	60
VI-1. Preparation des monocristaux d'alun	60

VI-1-1. Preparation du sulfate de méthylamine	60
VI-1-2. Preparation des cristaux des aluns de méthyl- ammonium et des alun d'ammonium	60
VI-1-3. Preparation des cristaux deutériés	61
VI-2. Structure des aluns	62
VI-3. Les aluns ferroélectriques	62
VI-4. Alun de méthylammonium et d'aluminium	63
VI-4-1. Site de symétrie	66
VI-4-2. Analyse des mouvements dans le groupe facteur	67
VI-4-3; Conclusion de l'analyse du groupe facteur	68
VI-4-5. Spectre de vibration dans l'infrarouge lointain de l'alun de méthylammonium et d'aluminium	69
VI-4-6. Spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain de l'alun de méthylammonium et d'aluminium deutéié	71
VI-4-7. Spectre d'absorption de l'alun de méthylammonium et d'aluminium à la température de l'hélium liquide	73
VI-4-8. Spectre de vibration de l'alun de méthylammonium et d'aluminium dans l'infrarouge très lointain	75
VI-4-9. Spectre de vibration de l'alun de méthylammonium et d'aluminium au voisinage de la température de Curie	75
VI-4-10. Propriétés ferroélectriques de l'alun de méthyl- ammonium et d'aluminium et le spectre de vibra- tion dans l'infrarouge	77
VI-4-11. Discussion sur le spectre dans l'infrarouge de l'alun de méthylammonium et d'aluminium	79
VI-5. Alun de méthylammonium et de chrome	85
VI-5-1. Spectre de vibration de l'alun de méthylammonium et de chrome dans l'infrarouge lointain	85
VI-5-2. Spectre de vibration dans l'infrarouge lointain de l'alun de méthylammonium et de chrome deutéié	87
VI-5-3. Conclusions	90

VI-6. Alun d'ammonium et de chrome	92
VI-6-1. Spectre de vibration dans l'infrarouge lointain de l'alun d'ammonium et de chrome	92
VI-6-2. Spectre de vibration dans l'infrarouge lointain de l'alun d'ammonium et de chrome deutérié	94
VI-7. Alun d'ammonium et de fer	96
VI-7-1. Spectre de vibration dans l'infrarouge lointain de l'alun d'ammonium et de fer	96
VI-7-2. Spectre de vibration de l'alun d'ammonium et de fer deutérié	98
VI-7-3. Conclusion	99
CHAPITRE VII	
CHLORURE DE BARYUM HYDRATE ET DEUTERIE	101
VII-1. Structure et analyse du groupe facteur	101
VII-2. Conclusion de l'analyse du groupe facteur	102
VII-3. Les fréquences calculées et observées	103
VII-4. Discussion	106
Bibliographie	108

I N T R O D U C T I O N

Notre travail avait pour but d'étudier les spectres d'absorption dans l'infrarouge lointain de quelques cristaux hydratés. Le problème de l'eau d'hydratation est un problème déjà ancien. La spectrométrie dans l'infrarouge lointain permet d'apporter des informations nouvelles. On peut espérer observer les translations et les libérations des molécules d'eau, plus ou moins couplées avec le réseau. Par ailleurs certains des cristaux hydratés contiennent des ions (Nd^{+3} par exemple) susceptibles de présenter des transitions électroniques dans l'infrarouge lointain, et d'autres sont ferroélectriques.

Les spectres d'absorption sont obtenus par spectrométrie à réseau⁽¹⁻⁴⁾ ou par spectrométrie de Fourier^(5,6). Nous n'insisterons pas sur des techniques déjà développées au laboratoire depuis plusieurs années. Par contre, nous avons eu l'occasion d'étudier des filtres à bande passante étroite que nous décrivons. Ils présentent un intérêt certain par exemple pour étudier rapidement la transmission d'un cristal en fonction de la température. Nous avons aussi contribué à étudier des récepteurs pyroélectriques mis au point au laboratoire depuis plusieurs années, et dont les applications à la spectroscopie de l'infrarouge se développent beaucoup. On peut dire que la qualité des spectres dans l'infrarouge lointain est essentiellement conditionnée par le récepteur.

PARTIE 1

INSTRUMENTATION

CHAPITRE IUTILISATION DE GRILLES COMME MONOCHROMATEUR DANSL'INFRAROUGE LOINTAINI-1. INTRODUCTION

Deux grilles métalliques préparées par électroformage, non parallèles, permettent d'obtenir des filtres qui transmettent une bande étroite⁽⁷⁾, quand la séparation entre les deux grilles est bien choisie. Dans ces filtres, les maximums secondaires toujours observés dans le cas d'une seule grille n'apparaissent plus. On peut les utiliser comme monochromateur dans l'infrarouge lointain. Nous avons utilisé de tels filtres comme monochromateur pour l'étude du changement de structure des aluns ferroélectriques, dans l'infrarouge très lointain, à basse température. Les aluns ferroélectriques subissent un changement de structure d'une structure non polaire à la température ambiante à une structure polaire à basse température. La transformation de la structure peut être observée par la mesure de la transmission du cristal dans l'infrarouge lointain. On mesure la transmission pour une seule fréquence en fonction de la température. La courbe de la variation de la transmission en fonction de la température montre un point d'inflexion au voisinage^{de} la température de Curie⁽⁸⁾.

Les filtres réalisés à l'aide d'une grille ou d'une multigrille sont des filtres passe-bande⁽⁹⁻²⁰⁾. Sakai et coll.⁽¹⁸⁾ ont montré qu'il est possible d'obtenir un filtre qui présente une large bande passante avec deux

grilles non parallèles. Nous avons recherché la distance de séparation des deux grilles pour obtenir une bande très étroite, et nous n'avons pas observé le maximum secondaire, qui apparaît dans les filtres tels que Perot-Fabry ou aux qui sont réalisés à l'aide d'une seule grille.

I-2. DESCRIPTION DES FILTRES

Les filtres sont préparés par montage de deux grilles identiques, sur les deux côtes d'un cadre circulaire, ^{elles} sont inclinées (environ 1° d'angle) afin d'éviter les interférences entre les deux grilles. Les grilles électroformées sont en nickel doré. Les autres détails sont les suivants:

Tableau 1. DETAILS DES FILTRES

Filtres	Constante	Largeur	Epaisseur	Séparation entre les	
	de grille	de bande	de bande	grilles	
	g	d'	d''	Minimum	Maximum
	μm	μm	μm	μm	μm
I	770	250	25	420	750
II	650	212	25	480	780
III	550	180	25	550	800

I-3. TRANSMISSION DES FILTRES

Les mesures de transmission des filtres ont été réalisées à l'aide d'un interféromètre de Michelson⁽⁶⁾.

Les épaisseurs des lames séparatrices utilisées sont 50 μm et 125 μm . Les interferrograms ont été analysés par la méthode photographique analogique⁽²¹⁾. Les filtres ont été placés entre la lentille du collimateur et la lame séparatrice, pour réaliser les mesures sous incidence normale. Puisque l'énergie de la lampe à vapeur de mercure (HPL 400) dans la région 10 cm^{-1} est très faible, nous avons fait plusieurs mesures pour avoir la valeur moyenne.

I-3.1 FILTRES SOUS INCIDENCE NORMALE

La figure(I-1) représente la transmission du filtre N° II sous incidence normale. La transmission théorique de ces filtres peut être calculée par les équations données par Saksena et coll.⁽²²⁾ pour la transmission T_0 d'une grille. Dans le cas de deux grilles non parallèles nous supposons que la transmission $T = T_0^2$. On observe que les courbes théoriques et les courbes expérimentales sont voisines pour les basses fréquences et qu'elles sont différentes pour les hautes fréquences (figure (I-1)).

Les trois filtres (I, II, et III) donnent des courbes de transmission identiques qui sont resumés par la figure (I-2) où la transmission est représentée en fonction de g/λ . Nous observons que le maximum de transmission est obtenu pour $g/\lambda = 0.85$. La largeur de bande relative à mi-hauteur est $\Delta(g/\lambda) = 0.25$. Les filtres des deux grilles non parallèles décrits par Sakai et coll.⁽¹⁸⁾ ont $\Delta(g/\lambda) = 0.50$ pour la même maximum de transmission ($T = 90\%$). Il apparaît donc que ces filtres ont une résolution plus grande. Il semble que ceci vienne de la séparation entre les deux grilles. Le maximum de séparation entre les deux grilles dans le

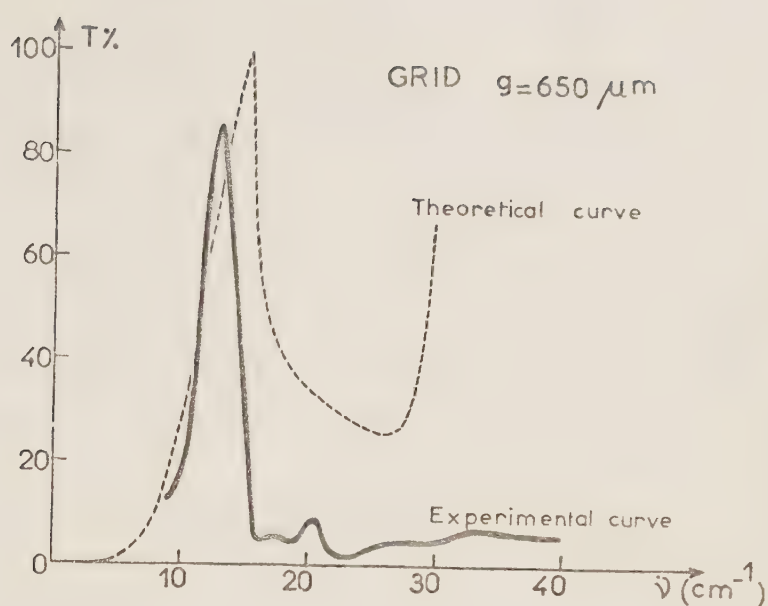


Figure (I-1). Transmission d'un filtre ^à bande ^{passante} étroite. Le filtre est ^{ne} composé par deux grilles ($g = 650 \mu\text{m}$) qui ^{ne} sont pas exactement parallèles.



Figure (I-2). Transmission des filtres en fonction de g/λ . Les filtres sont composés par deux grilles non parallèles.

- = filtre I avec $g = 770 \mu\text{m}$
- - - - - = filtre II avec $g = 650 \mu\text{m}$
- . - . - = filtre III avec $g = 550 \mu\text{m}$

filtre N° I, est égal à la constante de grille. Pour les autres, la séparation maximale, entre les deux grilles est plus grande que la constante de grille. Le filtre N° I donne la bande passante, la plus étroite parmi les trois filtres.

On peut voir sur la figure (I-2), que le maximum secondaire prévu vers $g/\lambda = 2$, pour un Perot-Fabry avec une intensité basse, n'existe pas dans les filtres que nous avons décrit.

I-3.2 FILTRES SOUS INCIDENCE OBLIQUE

La figure (I-3) montre qu'une variation d'orientation de 10° d'angle diminue la transmission maximum de 16 %, mais n'affecte pas sa position. Pour une variation d'orientation de 20° , il-y-a une diminution du maximum de transmission jusqu'à 34 %.

I-3.3 TRANSMISSION DES GRILLES A FILS DE SECTION CIRCULAIRE

La figure (I-4) représente la transmission d'une grille à fils de section circulaire en lumière parallèle et en lumière convergente. Puisque la transmission maximum est de 50 %, on ne peut pas préparer les filtre bande étroite avec ces grilles à fils de sections circulaires. On observe le maximum secondaire. Ce maximum secondaire existe toujours quand on utilise une seule grille.

Nous avons montré que pour une valeur particulière de la ^{distance de} séparation ^{entre} des deux grilles non parallèles, nous pouvons obtenir un filtre ~~pas~~ bande étroite.

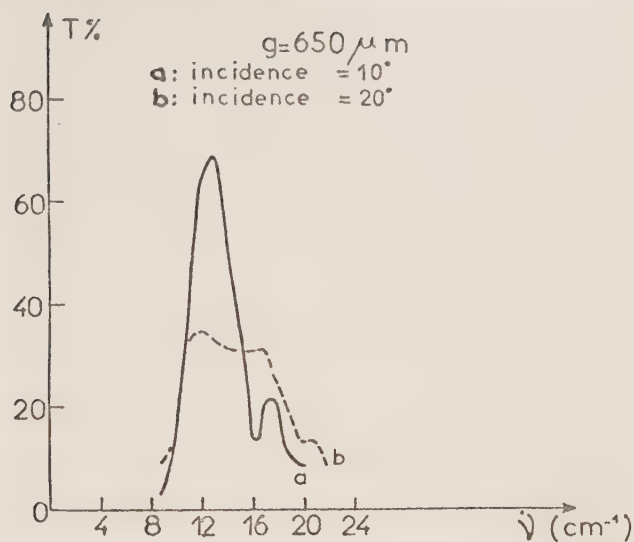


Figure (I-3). Transmission du filtre sous incidence oblique.

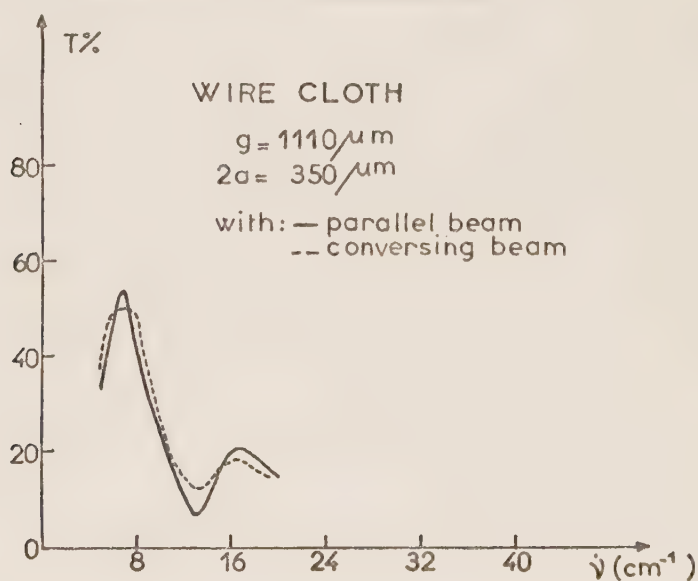


Figure (I-4). Transmission d'une grille à fils de section circulaire. (g = 1110 μ m , 2a = 350 μ m)

———— = Lumière parallèle
- - - - - = Lumière convergente.

La largeur de bande relative à mi-hauteur est 0.25. Il n'y a pas de maximum secondaire dans ces filtres. Ces filtres donnent une largeur de bande qui est plus étroite que celle qui est prévue par le carré de la transmission d'une seule grille. Il semble que ces filtres présentent une bande aussi étroite que les filtres de Perot-Fabry, et aussi l'avantage de l'absence du maximum secondaire.

I-4. UTILISATION DES FILTRES COMME MONOCHROMATEURS

Ces filtres ont été utilisés pour faire une mesure de la transmission dans l'infrarouge lointain, des cristaux ferroélectriques.

I-4.1 SYSTEME OPTIQUE

La figure (I-5) montre la disposition des différents éléments optiques. La source utilisée est un brûleur à vapeur de mercure haute pression à enveloppe de silice fondue. M_1 , M_4 , M_6 , et M_8 sont des miroirs sphériques en verre métallisés à l'aluminium. M_2 , M_3 , M_5 , et M_7 sont des miroirs plans susceptibles d'être remplacés par des miroirs plans dépolis ou des réseaux échelonnés. Les fentes d'entrée et de sortie sont f_1 et f_2 . F et TF sont des filtres par transmission. G sont des grilles utilisées comme monochromateur. L'échantillon est sur le porte échantillon du cryostat devant le récepteur pneumatique du type de Golay. Il y a un guide de lumière entre le cryostat et le récepteur.

I-4.2 FILTRAGE

Pour les mesures à 16 cm^{-1} , nous avons utilisé le filtrage suivant:

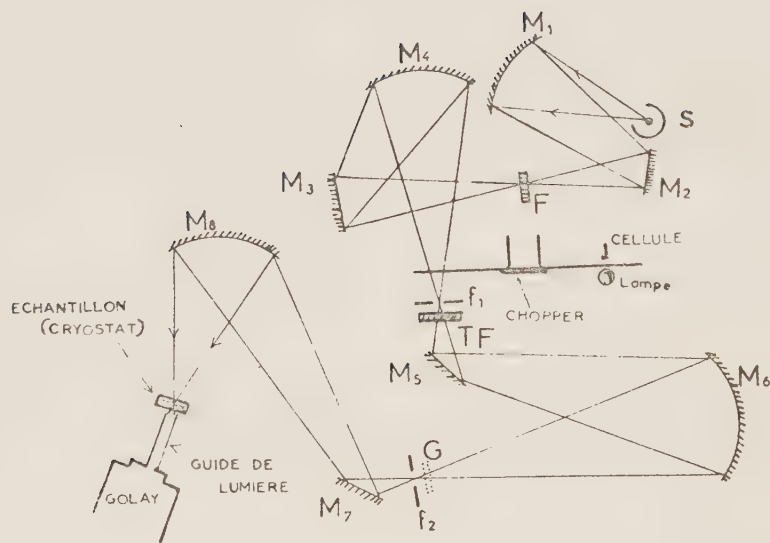


Figure (I-5). Schéma de principe de la partie optique, utilisée pour mesurer la transmission d'une d'alun ferroélectrique en fonction de la température.

Deux miroirs dépolis, 2 mm de quartz, 3 mm de mousse de polystyrène, une pastille d'iodure de potassium IK de 2 mm d'épaisseur et du polyéthylène noir de 2 x 0,1 mm d'épaisseur.

I-4.3 DESCRIPTION

La figure (I-6) montre la transmission d'une lame d'alun de méthylammonium et d'aluminium, l'épaisseur de la lame est de 0,45 mm. La lame est taillée parallèlement au plan (100). La figure montre la variation de la transmission en fonction de la température. Les mesures ont été réalisées à l'aide du filtre N° III comme monochromateur qui laisse passer la fréquence 16 cm^{-1} .

L'alun de méthylammonium et d'aluminium subit un changement de structure⁽²³⁾ à 170 K. La transmission est presque constante entre 80 K et 145 K, ensuite elle décroît rapidement jusque 170 K. Entre 170 K et 300 K, il-y-a une variation linéaire.

La figure (I-7) représente la variation de la transmission en fonction de la température d'une lame d'alun de méthylammonium et d'aluminium qui a une épaisseur de 0,75 mm, elle est taillée parallèlement au plan (010). Nous observons la même variation que dans l'étude précédente (figure (I-6)).

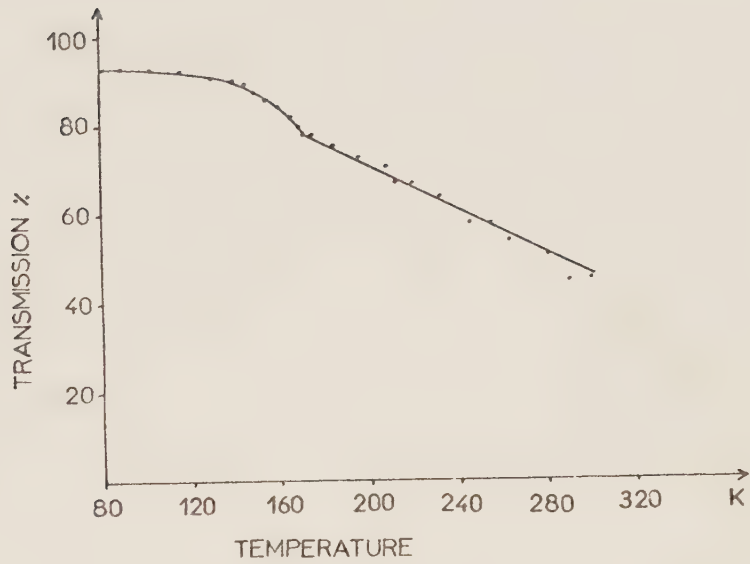


Figure (I-6). Transmission d'une lame d'alun de méthyl-ammonium et d'aluminium. d'épaisseur 0,45 mm, taillée parallèlement au plan (100).

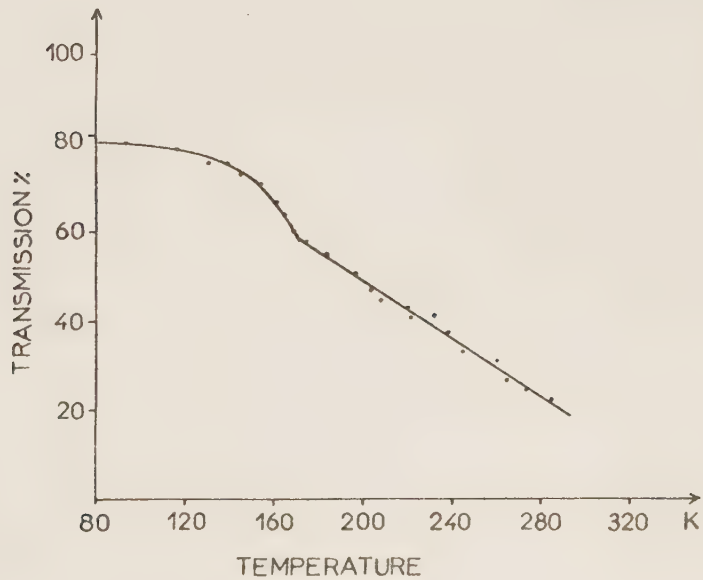


Figure (I-7). Transmission d'une lame d'alun de méthyl-ammonium et d'aluminium. d'épaisseur 0,75 mm, taillée parallèlement au plan (010).

CHAPITRE IICHAMP ELECTRIQUE DANS LES CRISTAUX FERROELECTRIQUESII-1. INTRODUCTION

Certains cristaux présentent une polarisation spontanée (P_s) en l'absence de tout champ électrique. On les appelle cristaux pyroélectriques. Les cristaux ferroélectriques sont les cristaux pyroélectriques où un champ électrique extérieur peut renverser la polarisation spontanée sans qu'il y ait claquage et se décomposent en domaines. Dans les cristaux ferroélectriques la direction de la polarisation spontanée est la même dans un domaine, mais elle change d'un domaine à l'autre.

Les groupes de mailles primitives qui sont polarisées spontanément forment les régions qu'on appelle domaine. Toutes les mailles primitives dans un domaine sont orientées de la même façon. En conséquence chaque domaine a une polarisation spontanée électrique macroscopique. Il y a un angle entre les directions de polarisation spontanée dans les domaines voisins. Les murs des domaines sont neutres et ils correspondent à l'énergie minimum du cristal. Donc les dipôles des domaines voisins sont inclinés de telle sorte que la projection du vecteur polarisation d'un domaine est égale en grandeur et inverse en sens à la projection du vecteur polarisation du domaine voisin.

Au voisinage du point de Curie, P_s est une fonction très sensible de la température. Cette caractéristique est utilisée pour la détection de l'infrarouge

lointain ou de toute autre partie du spectre. Les récepteurs pyroélectriques⁽²⁴⁻³⁴⁾ sont préparés avec les cristaux tels que le sulfate de glycolle et le phosphate diacide de potassium.

En principe, une petite lame de cristal pyroélectrique est métallisée des deux côtés, ainsi elle forme un condensateur. Quand la radiation infrarouge frappe ce condensateur, sa température change. La variation de température qui modifie P_s dépend de la ^{luminance} ~~intensité~~ de la radiation. Donc on peut connaître l'intensité de la radiation par la mesure de la variation de la charge du condensateur.

II-2. CALCUL DU CHAMP ELECTRIQUE CAUSE PAR LA VARIATION DE TEMPERATURE

Considérons une lame d'un cristal ferroélectrique. Supposons que l'axe ferroélectrique soit perpendiculaire à la surface de ^{la} ~~la~~ lame, qui est éclairée par un rayonnement laser. La situation est représentée par la Figure (II-1). Soit OZ l'axe ferroélectrique, le rayon laser atteint la lame au point F sur l'axe X.

En toute rigueur, l'onde thermique issue du point F, n'est pas plane. Dans les cristaux comme le sulfate de glycolle, où le tenseur des conductivités thermiques n'est pas isotrope, l'onde est un demi-ellipsoïde. La trace de l'onde thermique sur le plan XOY est une ellipse de centre F. Ce demi ellipsoïde sépare la région profonde où la température du cristal a gardé la valeur T_1 , d'une région superficielle à température plus élevée. A cause de l'élévation de la température à l'intérieur de ce demi-ellipsoïde, il existe une certaine densité volumique de charge ρ donnée par

$$\rho = \text{div } \vec{P}_s \dots\dots\dots (1).$$

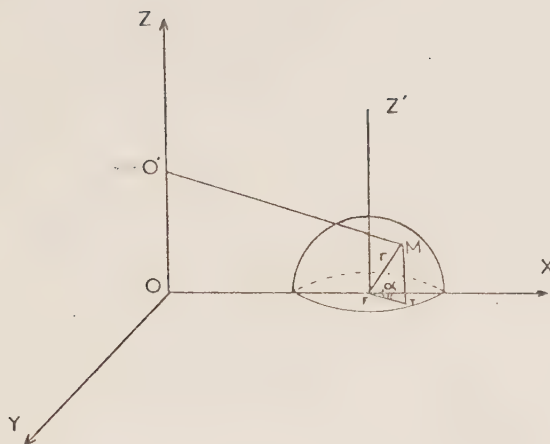


Figure (II-1).

$\vec{P}_S$ designant la polarisation spontanée en un point de la surface du demi-ellipsoïde,

$$\text{d'où } \rho = \frac{\partial P_x}{\partial x} + \frac{\partial P_y}{\partial y} + \frac{\partial P_z}{\partial z} ,$$

or P_S est parallèle au OZ , d'où

$$P_x = P_y = 0 , \text{ soit } \rho = \frac{\partial P_S}{\partial z}$$

$$\text{ou encore } \rho = \frac{\partial P_S}{\partial T} \cdot \frac{\partial T}{\partial z}$$

$$\text{soit } \rho = \lambda \frac{\partial T}{\partial z} \dots\dots\dots (2)$$

où $\lambda = \frac{\partial P_S}{\partial T}$ représente le coefficient pyroélectrique du cristal.

Simplifions le problème en supposant que le tenseur des conductivités thermiques est isotrope. L'onde thermique devient sphérique et le gradient de température en un point M ne dépend que de la distance r au point éclairé F.

$$\text{or } \frac{\partial T}{\partial z} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \frac{\frac{\Delta T}{\Delta z} (\Delta z)}{\Delta z}$$

$$= \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{\frac{\Delta T}{\Delta r} \times \Delta r (\Delta z)}{\Delta z} \right],$$

d'après la figure (II-2), on designera par Θ l'angle formé par FM avec FZ, pour écrire

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \lim_{\Delta T \rightarrow 0} \left[\frac{\frac{\Delta T}{\Delta r} \times \Delta z \cos \Theta}{\Delta z} \right], \text{ soit}$$

$$\frac{\partial T}{\partial z} = \frac{\partial T}{\partial r} \cos \Theta \dots \dots \dots (3)$$

et $\rho = \lambda \cos \Theta \frac{\partial T}{\partial r} \dots \dots \dots (4)$

La densité des charges sur l'onde thermique issue de F admet bien FZ' comme axe de symétrie mais elle n'est pas uniforme et diminue lorsque Θ augmente. Dans ces conditions on voit que la partie la plus efficace de l'onde sphérique, d'axe FZ', se trouve sur FZ' et l'on comprend que pour un même développement de l'onde thermique, le champ dépolarisant créé en un point quelconque de l'axe OZ. soit plus faible que lorsque on

éclairait le point O . Il faudra plus de temps pour atteindre la valeur critique E_c caractéristique du domaine labile.

D'une façon plus précise, supposons que l'on éclaire un point F de la surface du cristal de coordonnées $(f, 0, 0)$. Considérons un élément de volume dV autour du point M de l'onde thermique issue de F repéré à partir du point F par les coordonnées polaires (r, θ, α) , α représentant l'angle que fait FM' avec FX , M' étant la projection de M sur le plan XFY de la lame.

L'élément du volume dV est

$$dV = r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\alpha \, dr$$

Pour la demisphère θ varie de 0 à $\pi/2$ et α de 0 à 2π . Les charges dans le volume dV sont

$$\begin{aligned} dq &= \frac{\partial T}{\partial r} \cos \theta \, dV \\ &= \frac{\partial T}{\partial r} \cos \theta \, r^2 \sin \theta \, d\theta \, d\alpha \, dr \dots \end{aligned}$$

..... (5).

Le champ électrique créé par les charges à O'

$$dE = \frac{1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_R} \cdot \frac{dq}{O'M^2}$$

où ϵ_0 est la constante diélectrique du vide et ϵ_R est la constante diélectrique relative du cristal.

La composante de dE sur l'axe Z :

$$dE'_z = \frac{1}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_R} \cdot \frac{dq}{O'M^2} \cdot \frac{(z - r \cos \theta)}{O'M}$$

où

$$dE'_z = \frac{\lambda r^2 \Delta r}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_R} \cdot \frac{\partial T}{\partial r} \cdot \frac{\sin \theta \cos \theta (z - r \cos \theta) d\theta d\alpha}{\{f^2 + z^2 + r^2 + 2r(f \sin \theta \cos \alpha - z \cos \theta)\}^{3/2}} \dots \dots \dots (6)$$

Supposons, pour simplifier, que le gradient de température $\frac{\partial T}{\partial r}$ ne prenne une valeur notable qu'à la surface d'une onde demi-sphérique de rayon r . A l'intérieur de la sphère $T = T_2$. Sur une couche d'épaisseur Δr , le gradient prend une valeur finie $\frac{\partial T}{\partial r} = \frac{T_2 - T_1}{\Delta r}$ et au delà $T = T_1$, Pour calculer E_z on n'aura alors à intégrer que sur la couche demi-sphérique, où

$$\frac{\partial T}{\partial r} \Delta r = T_2 - T_1, \text{ d'où}$$

$$E'_z = \frac{\lambda}{4\pi \epsilon_0 \epsilon_R} (T_2 - T_1) r^2 \times \int_{\theta=0}^{\pi/2} \int_{\alpha=0}^{2\pi} \frac{(z - r \cos \theta) \sin \theta \cos \theta d\theta d\alpha}{\{z^2 + f^2 + r^2 + 2r(f \sin \theta \cos \alpha - z \cos \theta)\}^{3/2}} \dots \dots \dots (7).$$

Par ailleurs, les deux faces du cristal étant métallisées et réunies par une résistance R relativement faible, l'équilibre électrique correspond à une différence de potentiel nulle entre les deux faces du cristal, et s'établit avec une constante de temps $\tau = RC$ que l'on pourra choisir très petite, en prenant une résistance de charge R convenable (C représente la capacité de la lame cristalline).

Puisque la différence de potentiel entre les deux faces du cristal est nulle, nous avons

$$\int E'_z dz - \frac{\sigma d}{\epsilon_0} = 0 \dots\dots\dots (8),$$

où σ est la densité de charge sur les faces métalliques et d l'épaisseur du cristal.

Ainsi la valeur de $\frac{\sigma}{\epsilon_0}$ peut être obtenue à partir de la valeur de la surface comprise entre la courbe E'_z et l'axe Z . Nous pouvons donc, obtenir le champ effectif E_z par la relation suivante:

$$E_z = E'_z - \frac{\sigma}{\epsilon_0} \dots\dots\dots (9).$$

Le flux Φ apporté par l'éclairement du point F sert à augmenter la rayon r de la demi sphère chauffée, soit $\Phi = 2 \pi r^2 m C_v \frac{\partial r}{\partial t} (T_2 - T_1)$, m designant la masse spécifique et C_v la chaleur massive.

$$\text{D'où } r^3 = \frac{3}{2} \frac{\Phi t}{\pi m C_v (T_2 - T_1)} \dots\dots\dots (10).$$

Donc le temps nécessaire pour chauffer un point à la distance r (le délai) est proportional à r^3 .

La valeur de l'intégrale de l'équation (7) a été calculée par Ordinateur C II 10070 au Centre de Calcul, Nancy.

La Figure (II-2) représente la variation du champ électrique (E'_z) en fonction de la distance sur l'axe ferro-électrique (OZ). La variation E'_z est calculée pour différentes valeurs du rayon de la demi sphère r . Les calculs ont été fait avec une grande précision, pour obtenir la valeur du maximum et la forme de la courbe dans la région de grande variation.

A partir des Figures (II-2, a, b, c, d, e, f) nous avons obtenu $\frac{\sigma}{\epsilon_0}$ et ainsi nous avons calculé la valeur maximum du champ effectif $E_{\max}$ (E_M) donnée par le Tableau 1.

Tableau 1. VALEUR MAXIMUM DU CHAMP EFFECTIF

f	r	$E'_{z \max}$	$\frac{\sigma}{\epsilon_0}$	$E_M = E'_{z \max} - \frac{\sigma}{\epsilon_0}$
um	um	$\times 10^4 \text{ V/M}$	$\times 10^4 \text{ V/M}$	$\times 10^4 \text{ V/M}$
0	5	3,727	0,1	3,627
0	10	3,954	0,143	3,811
0	20	3,909	0,230	3,679
0	30	4,045	0,306	3,739
10	10	0,682	0,164	0,518
10	20	2,545	0,264	2,281
10	30	3,273	0,315	2,958
15	20	1,318	0,232	1,186
15	25	1,910	0,259	1,651
15	30	2,364	0,271	2,093
20	20	0,636	0,181	0,555
20	30	1,727	0,257	1,570
20	40	2,500	0,143	2,357
30	30	0,636	0,215	0,421
30	40	1,273	0,230	1,043
40	40	0,636	0,168	0,468

La Figure (II-3) représente la variation de E_M en fonction de r pour différentes valeurs de la distance f d'éclairement OF. A partir de la Figure (II-3), nous avons obtenu la variation de r en fonction de f , pour différentes valeurs du champ E_M . Cette variation est représentée par la Figure (II-4).

L'équation (10) montre que le délai est proportionnel à r^3 . La Figure (II-5) représente le délai en fonction de la distance d'éclairement f .

II-3. CONCLUSIONS

La Figure (II-5) montre que:

(1) Quand la distance d'éclairement de l'axe ferroélectrique augmente, le délai augmente.

(II) La pente de la courbe est petite pour les petites valeurs de f et ensuite augmente rapidement.

(III) Quand la valeur de E_M est petite, la renversement du domaine peut être aussi obtenu par éclairement à distance éloignée de l'axe ferroélectrique, mais quand la valeur de E_M est grande, le renversement du domaine ne peut pas être obtenu par éclairement à ^{distance} éloignée de l'axe ferroélectrique.

(IV) Les propriétés ferroélectriques en terme de champ coercitif pour différents cristaux peuvent être comparées par cette méthode. Les cristaux qui ont un champ coercitif intense doivent donner une courbe dont la pente varie rapidement et les cristaux qui ont un champ coercitif faible, doivent donner une courbe dont la pente varie lentement.

II-4. EXPERIMENTATION

Les points expérimentaux concernant le cristal de sulfate de glycolles sont montrés par la Figure (II-6) l'épaisseur du cristal est 100 μ m. Nous observons que:

(1) La courbe théorique pour $E_M = 2 \times 10^4$ V/M et la courbe expérimentale ont la même forme.

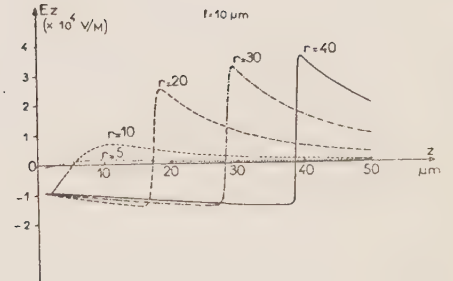
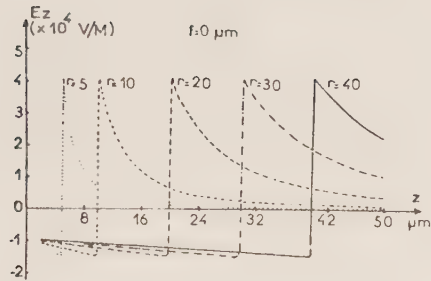


Figure (II-2). Variation du champ électrique (E'_Z) en fonction de la distance sur l'axe ferroélectrique OZ. La variation de E_Z est donnée pour différentes valeurs du rayon de la demi-sphère r . (a) $f = 0 \mu\text{m}$; (b) $f = 10 \mu\text{m}$.

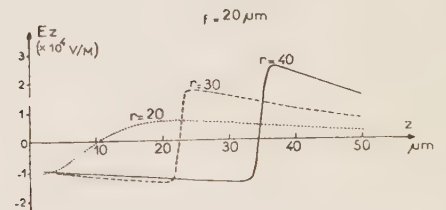
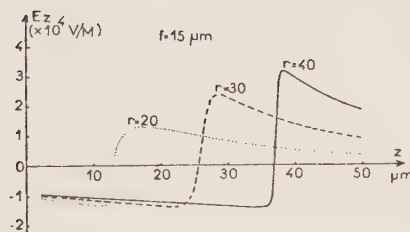


Figure (II-2). Variation du champ électrique (E'_Z) en fonction de la distance sur l'axe ferroélectrique OZ. La variation de E_Z est donnée pour différentes valeurs du rayon de la demi-sphère r . (c) $f = 15 \mu\text{m}$; (d) $f = 20 \mu\text{m}$.

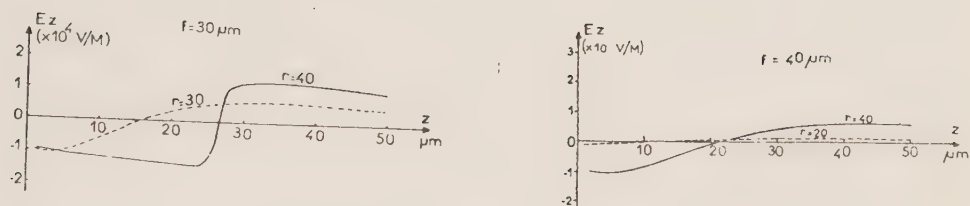


Figure (II-2). Variation du champ électrique (E'_z) en fonction de la distance sur l'axe ferroélectrique OZ . La variation de E'_z est donnée pour différentes valeurs du rayon de demi sphère r . (e) $f = 30 \mu m$; (f) $f = 40 \mu m$.

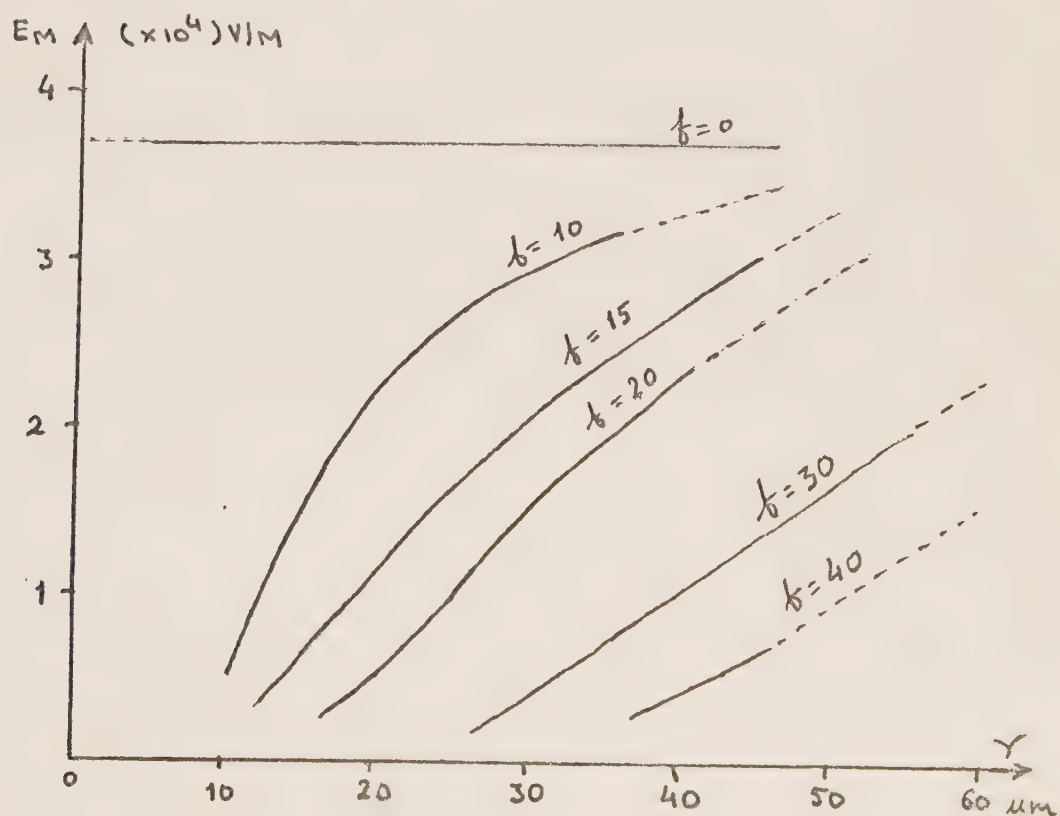


Figure (II-3). Variation de la valeur maximum du champ électrique E_M en fonction de r .

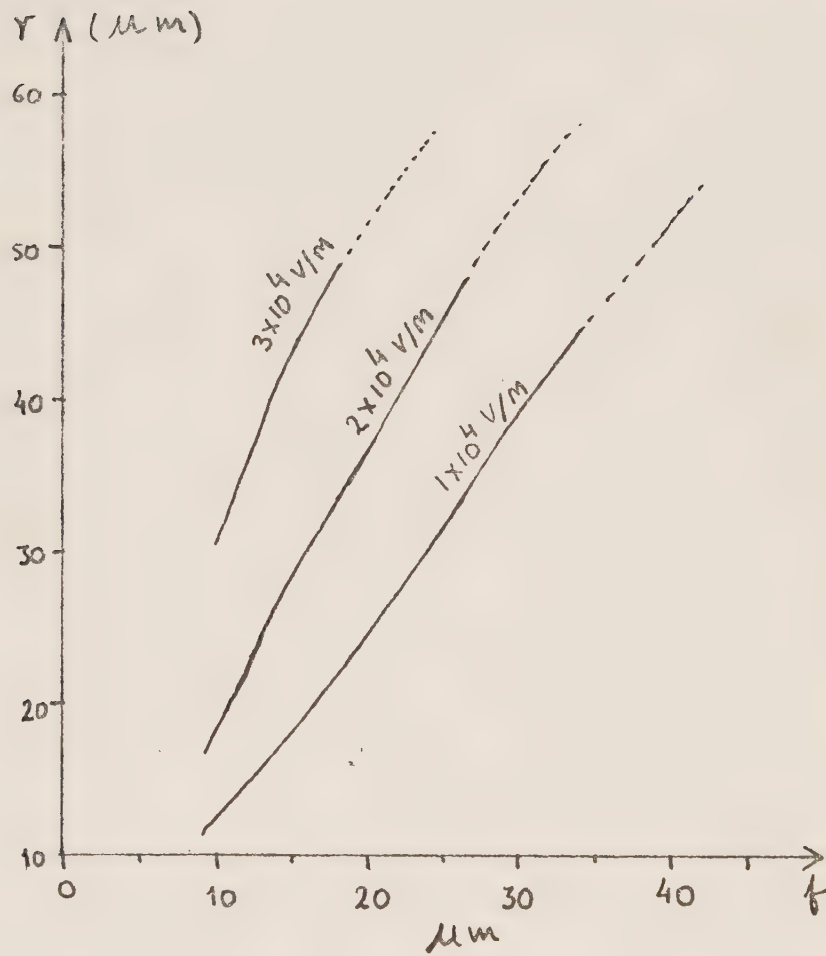


Figure (II-4). Variation du rayon de la demi sphère r , en fonction de la distance d'éclairement f pour différentes valeurs de E_M .

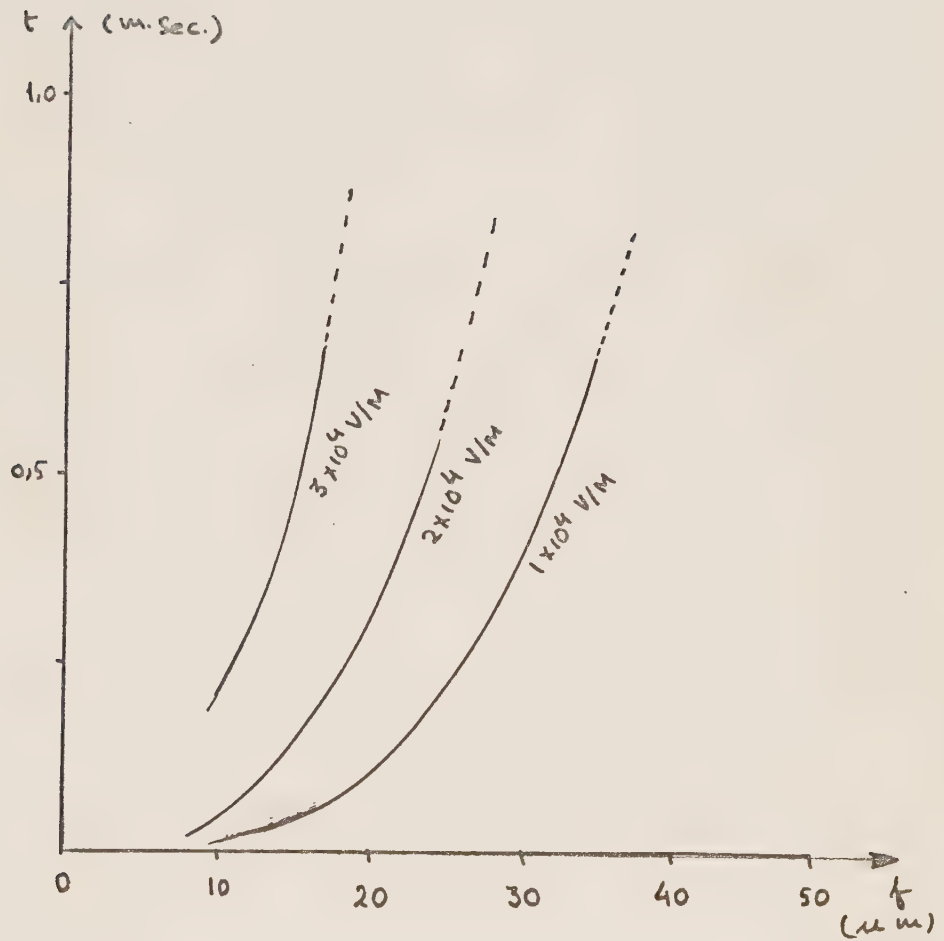


Figure (II-5). Délai en fonction de la distance d'éclairage-
ment (f) pour différentes valeurs de E_M .

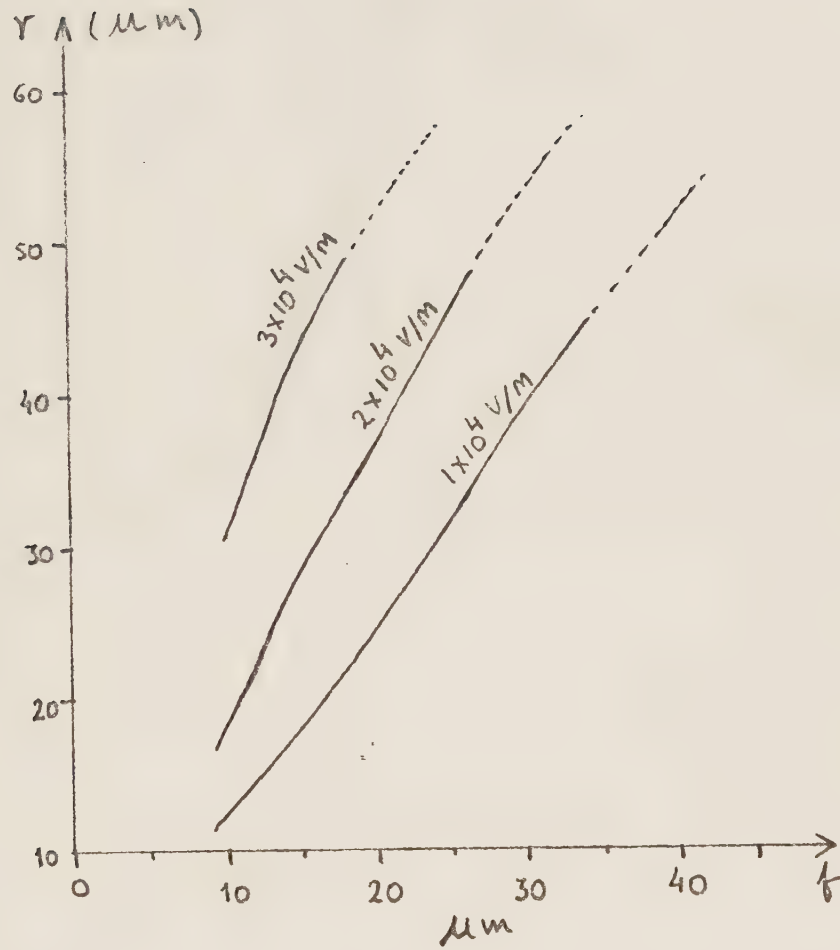


Figure (II-4). Variation du rayon de la demi sphère r , en fonction de la distance d'éclairement f pour différentes valeurs de E_M .



Figure (II-6). Délai en fonction de la distance d'éclairement f de l'axe ferroélectrique. La courbe expérimentale pour une lame de sulfate de glycolle est montrée par une ligne épaisse.

P A R T I E 2

ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN DE QUELQUES

CRISTAUX HYDRATES

CHAPITRE IIIVIBRATIONS OPTIQUES DANS LES CRISTAUXIII-1. INTERACTION ENTRE LES PHONONS ET LES PHOTONS

Nous savons qu'un cristal contenant N atomes constitue un oscillateur mécanique à $3N$ degrés de liberté, qui se traduisent par $3N$ fréquences propres de vibrations. Les trois degrés de liberté, dont la fréquence approche zéro s'appellent les modes acoustiques. Cela correspond aux 3 translations sans déformation d'une maille complète. Les $3N-3$ fréquences restantes, s'appellent les modes optiques. Sous l'action d'un rayonnement d'infrarouge, on pourra observer une vibration forcée de cet oscillateur. Les vibrations sont de grande amplitude lorsque la fréquence du rayonnement vient en résonance avec une fréquence propre de l'oscillateur, c'est-à-dire une fréquence propre de l'agitation thermique. Les modes optiques représentent les mouvements relatifs ou les rotations des ions dans la même maille.

Pour connaître l'interaction entre les phonons et les photons, on peut résoudre simultanément les équations de Maxwell et les équations dynamiques du réseau.

Les équations de Maxwell sont les suivantes:

$$\text{rot } \vec{H} = \frac{1}{c} \left(\frac{\partial \vec{E}}{\partial t} + 4\pi \vec{P} \right) \dots\dots\dots (1)$$

$$\text{rot } \vec{E} = -\frac{1}{c} \frac{\partial \vec{H}}{\partial t} \dots\dots\dots (2)$$

$$\text{div } \vec{H} = 0 \dots\dots\dots (3)$$

$$\text{div } \left(\vec{E} + 4\pi \vec{P} \right) = 0 \dots\dots\dots (4)$$

Dans une forme simple, un cristal peut être considéré comme composé par les ions. Les équations macroscopiques qui représentent les mouvements polaires sont les suivantes:

$$\vec{\ddot{w}} = \gamma_{11} \vec{w} + \gamma_{12} \vec{E} \dots\dots\dots (5)$$

$$\vec{P} = \gamma_{12} \vec{w} + \gamma_{22} \vec{E} \dots\dots\dots (6),$$

où $\vec{\ddot{w}}$ est l'accélération pour le déplacement $\vec{w}$. $\vec{E}$ est le champ électrique et $\vec{P}$ est la polarisation diélectrique. γ_{11} , γ_{12} et γ_{22} sont les constantes qui représentent des caractéristiques du solide. Les valeurs de ces constantes sont données par la constante diélectrique statique (ϵ_0), l'indice de réfraction (ϵ_∞) et la fréquence de la résonance transversale optique (ω_t)

$$\gamma_{11} = \omega_t^2 \dots\dots\dots (7)$$

$$\gamma_{22} = \frac{\epsilon_\infty - 1}{4\pi} \dots\dots\dots (8)$$

$$\gamma_{12} = \left(\frac{\epsilon_0 - \epsilon_\infty}{4\pi} \right)^{1/2} \dots\dots\dots (9) .$$

Pour résoudre les équations différentielles (1), (2), (3), (4), (5) et (6), nous recherchons des solutions de la forme suivantes:

$$E_x = E_x(0) e^{i(\omega t - kz)} \dots\dots\dots (10)$$

$$P_x = P_x(0) e^{i(\omega t - kz)} \dots\dots\dots (11)$$

$$w_x = w_x(0) e^{i(\omega t - kz)} \dots\dots\dots (12)$$

$$H_y = H_y(0) e^{i(\omega t - kz)} \dots\dots\dots (13)$$

$$\begin{aligned}
\text{Donc} \quad \text{rot } H_y &= \frac{\partial}{\partial x} H_y \frac{\partial}{\partial y} H_y \frac{\partial}{\partial z} H_y \\
&= -ik H_y(0) e^{i(\omega t - kz)} \\
&= -ik H_y \\
\text{rot } E_x &= -ik E_x \\
\dot{H}_y &= i\omega H_y \\
\dot{w}_x &= i\omega w_x(0) e^{i(\omega t - kz)} \\
&= i\omega w_x \\
\ddot{w}_x &= -\omega^2 w_x
\end{aligned}$$

Portons ces valeurs dans les équations (1), (2), (3) et (4), nous obtenons

$$\frac{\omega}{c} E_x + \frac{4\pi\omega}{c} P_x + k H_y + 0 = 0 \quad \dots\dots\dots (14)$$

$$k E_x + 0 - \frac{\omega}{c} H_y + 0 = 0 \quad \dots\dots\dots (15)$$

$$\gamma_{12} E_x + 0 + 0 - (\omega^2 + \gamma_{11}) w_x = 0 \quad \dots (16)$$

$$\gamma_{22} E_x - P_x + 0 + \gamma_{12} w_x = 0 \quad \dots\dots\dots (17) .$$

Pour une solution non nulle le déterminant des coefficients de E_x , H_y , P_x et w_x doit être nul.

$$\begin{vmatrix}
\frac{\omega}{c} & \frac{4\pi\omega}{c} & k & 0 \\
k & 0 & -\frac{\omega}{c} & 0 \\
\gamma_{12} & 0 & 0 & -(\omega^2 + \gamma_{11}) \\
\gamma_{22} & -1 & 0 & \gamma_{12}
\end{vmatrix} = 0 \quad \dots\dots (18)$$

Ce qui peut s'écrire sous la forme suivante:

$$\omega^4 \epsilon_{\infty} - \omega^2(\omega_t^2 \epsilon_0 + c^2 k^2) + \omega_t^2 + c^2 k^2 = 0 \dots\dots(19).$$

Une solution de l'équation (19) est donnée par

$$\omega^2 = \frac{1}{2 \epsilon_{\infty}} (\omega_t^2 \epsilon_0 + c^2 k^2) \pm \left(\frac{1}{4 \epsilon_{\infty}^2} (\omega_t^2 \epsilon_0 + c^2 k^2)^2 - \omega_t^2 k^2 \left(\frac{c^2}{\epsilon_{\infty}} \right) \right)^{1/2} \dots\dots (20).$$

Pour $k \longrightarrow 0$, les solutions sont les suivantes:

$$(1) \quad \omega^2 = \omega_t \left(\frac{\epsilon_0}{\epsilon_{\infty}} \right) = \omega_1^2 \dots\dots\dots (21)$$

où ω_1 est la fréquence du mode optique longitudinal.
 Cette relation s'appelle la formule de Lyddane - Sachs - Teller (L.S.T. Relation).

$$(11) \quad \omega^2 = \frac{c^2 k^2}{\epsilon_{\infty}} \dots\dots\dots (22).$$

III-2. LA SIGNIFICATION DE $k = 0$

Pour $k = 0$, les modes normaux ont une forme simple. Les ions correspondants dans chaque maille vibrent avec la même amplitude, et la même phase. C'est-à-dire, toutes les mailles du réseau sont en phase pour le mode optique fondamental.

La classe de symétrie des modes de vibration pour $k = 0$, est obtenue à partir du groupe facteur du cristal.

III-3. LE GROUPE FACTEUR

Le groupe facteur représente le groupe formé par les éléments de symétrie de la maille primitive. Un groupe facteur est toujours isomorphe à un des 32 groupes ponctuels des cristaux. Les $3N-3$ modes fondamentaux s'appellent les vibrations fondamentales du facteur groupe.

III-4. LE GROUPE DU SITE

Un point de la maille qui reste invariant sous l'effet de certaines opérations du groupe facteur du cristal, s'appelle le site. L'ensemble des opérations qui laisse le site invariant forme un groupe - le groupe du site, qui est un groupe ponctuel. Le groupe du site décrit la symétrie du cristal, telle que la verrait un observateur placé en ce point. C'est une symétrie locale. Un point situé en position générale dans la maille, ~~et~~ c'est-à-dire ne se trouvant sur aucun élément de symétrie formé, n'a pour groupe de site que le groupe formé par le seul élément identité.

Le produit de l'ordre par le nombre de sites homologues est égal à l'ordre du groupe facteur.

Le groupe du site doit être un sous groupe du groupe de la molécule libre.

III-5. LA LIAISON CHIMIQUE ET LA LIAISON VAN DER WAALS

Les différents atomes dans un groupe ou molécule sont attachés par des liaisons chimiques par exemple

des liaisons covalentes, des liaisons ioniques et des liaisons de coordinance. Les atomes O et H de la molécule d'eau sont attachés par une liaison chimique. Les différents ions, molécules ou groupes dans un cristal sont liés par des liaisons de Van der Waals. Les liaisons chimiques sont plus fortes que les liaisons de Van der Waals.

DITS

III-6. MOUVEMENTS OPTIQUES DANS LES CRISTAUX

Il-y-a deux sortes de mouvements dans les cristaux.

(1) Les vibrations internes constituées par les déformations des molécules. Ces déformations laissent fixes le centre de masse et l'orientation des axes principaux d'inertie de chaque molécule.

(11) Les vibrations externes, constituées par les mouvements d'ensemble des molécules ou ions rigides. Les vibrations externes se décomposent en

(a) oscillation de translation des atomes et des ions monoatomiques ou oscillations de translation des centres de masse des molécules et des ions polyatomiques.

(b) oscillation de rotation, appelées aussi pivotements ou librations de molécules ou ions polyatomiques.

Pour calculer les modes optiques des cristaux, Halford⁽³⁵⁾ considère la molécule dans son site de symétrie à l'intérieur d'une maille. Bhagavantam et Venkatarayudu⁽³⁶⁾ considèrent tous les atomes dans une maille comme une grande molécule.

III-7. LES VIBRATIONS DANS LES CRISTAUX ACTIVES EN INFRAROUGE

Seules les vibrations dans lesquelles le mouvement des molécules à l'intérieur d'une maille primitive est en phase avec le mouvement des molécules dans les autres mailles, sont actifs en absorption infrarouge ou en diffusion Raman parce que l'onde électromagnétique et l'onde élastique ne peuvent entrer en interaction que si elles ont le ^{même} ordre de grandeur.

L'énergie potentielle associée à la maille primitive du cristal, peut s'écrire dans l'approximation harmonique de la façon suivante:

$$V = \sum_j (V_j^0 + V_j') + \sum_j \sum_k V_{jk} + V_L + V_{Lj} \dots\dots\dots (23)$$

où la somme s'étend à toutes les molécules (j, k, ...) dans une maille primitive. Les différents termes sont les suivants:

V_j^0 = est la fonction de l'énergie potentielle de la j ème molécule libre.

V_j' = est la perturbation à V_j^0 due au champ cristallin au site de la j ème molécule .

V_{jk} = représente les termes qui tiennent compte des coordonnées de déplacement des molécule j et k . C'est-à-dire, qu'il exprime l'interaction entre les vibration des différentes molécules.

V_L = contient les termes qui tiennent compte des déplacements relatifs et des mouvements de pivotement des molécules les unes par rapport aux autres. Donc ce terme représente le potentiel du réseau.

V_{Lj} = représente les termes qui tiennent compte de l'interaction entre les coordonnées du réseau et les coordonnées interne de la molécule j.

V_{Lj} est trop petit (environ 0.1 cm^{-1} à 3000 cm^{-1}) donc peut être négligé. Les fréquences du réseau, à cause du terme V_L sont petites (inférieures à 100 cm^{-1}) par rapport aux fréquences internes des molécules (supérieures à 1000 cm^{-1}).

L'effet des termes différents peut être expliqué de la manière suivantes:

III-7(a). CONSIDERONS SEULEMENT V_j^0 ET V_L

Si les équations (23) contiennent seulement V_j^0 et V_L comme dans l'approximation de Born-Oppenheimer , les vibrations du cristal peuvent être séparées en vibrations de la molécule libre et en vibration du réseau. C'est-à-dire le spectre de vibration de la molécule dans un cristal est la même que celui de la molécule libre. En fait le spectre dans l'état solide est différent du spectre de la molécule libre.

III-7(b). CONSIDERONS V_j^0 , V_L ET V_j'

Si le terme V_j' est inclus, il est encore possible de séparer la valeur des fréquences des modes de vibration du réseau et des modes de vibration interne.

Les effets de ce terme sur le spectre de vibration sont les suivants:

(1) la variation du champ potentiel de la molécule peut changer les fréquences fondamentales. Par exemple le mode de balancement de l'éthylène a une fréquence de 949 cm^{-1} à l'état vapeur et se déplace vers 970 cm^{-1} dans l'état cristallin. Ces changements s'appellent l'effet du champ statique.

(11) la variation de la symétrie du champ potentiel peut changer les règles de sélection. Par exemple le mode $\nu_1(A_1)$ de l'ion libre $(SO_4)^{-2}$ est interdit en infrarouge et actif en Raman. Mais ce mode est observé en infrarouge dans le cristal de gypse vers 1000 cm^{-1} . C'est-à-dire qu'il devient actif à l'état solide.

Le mode triplement dégénéré $\nu_3(F_2)$ de l'ion $(SO_4)^{-2}$ est observé vers 1080 , 1100 et 1116 cm^{-1} dans l'alun de méthylammonium et d'aluminium. Ce qui indique que la dégénérescence est levée. Ceci résulte du changement de symétrie de l'ion dans le cristal. Cette décomposition s'appelle la décomposition du champ statique.

III-7(c). CONSIDERONS V_j^0 , V_L , V_j^1 ET V_{jk}

L'inclusion du terme V_{jk} dans la fonction Energie potentielle représente le couplage des vibrations des molécules différentes. Puisque ce terme est normalement petit, son effet sur la fréquence peut être obtenu à partir du calcul des perturbations. S'il-y-a N molécules dans une maille primitive, la dégénérescence d'ordre N que existe quand le terme V_{jk} est absent, est levée quand on en tient compte. La fonction du terme V_{jk} est de lever la dégénérescence d'ordre N .

Si $V_{jk} = 0$, la fréquence des certains modes des groupes identiques dans une maille primitive, sera la même, mais quand $V_{jk} \neq 0$, la fréquence de ces modes deviendra différente. La dégénérescence est levée. La grandeur de la déformation sera fonction de la grandeur de V_{jk} . L'effet du terme V_{jk} est donc d'introduire la possibilité de décomposer des vibrations jusqu'à N

composantes pour chaque mode non dégénéré. Cette déformation s'appelle l'effet du champ de corrélation. L'inclusion du terme V_{jk} indique que l'analyse de la molécule à son site de symétrie n'est pas suffisante et qu'il faut faire l'analyse de toute la maille élémentaire.

La symétrie de la molécule, la symétrie du site et la symétrie de la maille primitive sont liées. La relation essentielle est que le groupe de site doit être un sous groupe du groupe ponctuel de la molécule et aussi du groupe facteur du cristal.

Les relation entre les règles de sélection du groupe de site et du groupe facteur sont les suivantes:

- (I) Si un mode de vibration est interdit par le site de symétrie, il ne peut pas être actif dans un cristal.
- (II) Si un mode est actif à cause du site de symétrie, il donnera au minimum une composante par les règles de sélection du groupe facteur.
- (III) Une vibration qui est dégénérée par le groupe de site sera dégénérée quand on l'analysera par le groupe facteur.

La prévision de l'activité des modes normaux de vibration par la théorie des groupes ne donne aucun renseignement sur leur intensité. Cependant des modes de vibration intenses dans le spectre de la molécule libre pourront apparaître ~~xxx~~ intenses dans le spectre de vibration du cristal. Les modes inactifs dans la molécule libre pourront apparaître faiblement dans le spectre de vibration du cristal, puisque leur activité résulte de la variation du moment dipolaire induit dans la molécule par le champ cristallin.

III-8. SPECTRES DE CRISTAUX HYDRATES

Les spectres de cristaux hydratés ont été étudiés par plusieurs auteurs⁽³⁷⁻⁴⁹⁾. La plupart des informations est valable dans l'infrarouge proche et dans l'infrarouge moyen. Nous avons étudié les spectres dans l'infrarouge lointain de différents cristaux hydratés. Pour calculer les modes de vibration, la théorie des groupes⁽⁵⁰⁻⁵⁴⁾ a été utilisée.

Considérons que les forces ioniques sont plus fortes que les liaisons de coordinence ou par pont hydrogène, nous avons calculé les modes de vibration associés aux molécules d'eau. Pour vérifier les vibrations associées aux molécules d'eau, nous avons étudiés les spectres de cristaux deutériés. Dans quelques cristaux l'ion métallique est remplacé par un autre ion métallique.

CHAPITRE IV

BROMATE DE NEODYMEIV-1. STRUCTURE

Le bromate de néodyme cristallise⁽⁵⁵⁾ dans le groupe d'espace C_{6v}^4 . La maille primitive contient deux unités formulaires $Nd(BrO_3)_3 \cdot 9H_2O$. Les dimensions a et c de la maille primitive sont:

$$a = 11,73 \text{ \AA} ; \quad c = 6,76 \text{ \AA} ; \quad \text{soit } a/c = 1,736 : 1.$$

On peut considérer que la structure est composée par les groupes $[Nd(H_2O)_9]^{+3}$, bromate $(BrO_3)^{-1}$ et les atomes H des ponts hydrogène. Une représentation schématique de la structure, en projection sur le plan XOY perpendiculaire à l'axe C_6 est donnée par la Figure (IV-1). L'axe d'ordre six (C_6) est perpendiculaire au plan de la figure. Les plans de symétrie σ_v et σ_d sont représentés par les lignes pointillées et sont perpendiculaires au plan de la figure.

Nous considérons séparément les différents groupements.

IV-1-1. LE GROUPE $[Nd(H_2O)_9]^{+3}$

L'ion néodyme Nd^{+3} est entouré par neuf molécules d'eau. Six molécules sont aux sommets d'un prisme trigonal, distantes de $2,47 \text{ \AA}$ de l'ion Nd^{+3} . La Figure (IV-2) représente l'arrangement des molécules d'eau autour de l'ion néodyme.

Les molécules d'eau en positions A ou A' ont cinq molécules d'eau voisines, deux molécules de

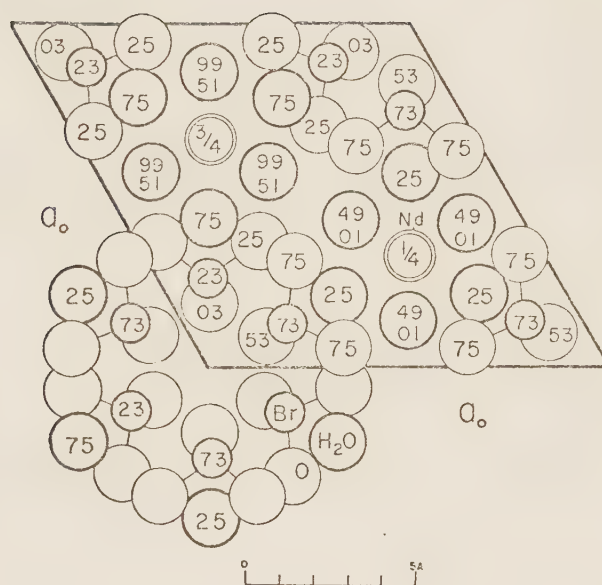


Figure (IV-1). Représentation schématisée⁽⁴⁸⁾ de la maille de bromate de néodyme en projection sur le plan XOY, perpendiculaire à l'axe C_6 .

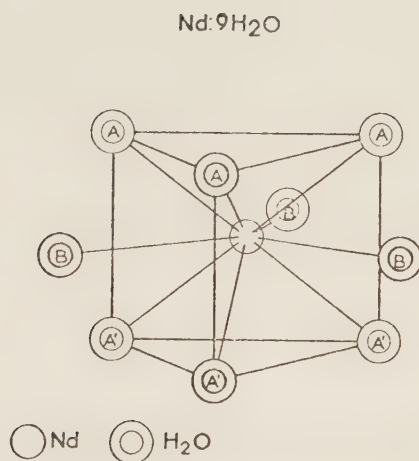


Figure (IV-2). Représentation de l'arrangement des molécules d'eau autour de l'ion néodyme.

type A ou A' à la distance 3,22 Å, deux molécules d'eau de type B à la distance 2,72 Å et une autre molécule d'eau de type A ou A' à la distance 3,25 Å. Les trois molécules d'eau à la position B ont quatre molécules d'eau du type A ou A' pour voisine, à la distance de 2,72 Å. Les molécules d'eau apparaissent plus éloignées entre elles, qu'elles ne le sont de l'ion Nd⁺³. Le groupe $\left[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9 \right]^{+3}$ présente ainsi une certaine réalité.

La symétrie du groupe $\left[\text{Nd}(\text{H}_2\text{O})_9 \right]^{+3}$ est D_{3h}, il est situé au site C_{3v} dans le groupe d'espace C_{6v}⁴.

IV-1-2. LE GROUPE BROMATE (BrO_3)⁻¹

Le groupe bromate est constitué par une pyramide triangulaire. Il y a six de ces pyramides dans la maille primitive. Elles sont situées aux positions d'ordre six dans la maille hexagonale du cristal. Deux atomes d'oxygène parmi les trois du groupe bromate, sont situés en position d'ordre 12 dans la maille hexagonale. Les distances entre l'atome de brome et l'atome d'oxygène et entre deux atomes d'oxygène sont les suivants:

$$\text{Br} - \text{O} = 1,74 \text{ \AA} \quad ; \quad \text{O} - \text{O} = 2,75 \text{ \AA} .$$

IV-1-3. LIAISONS PAR PONT HYDROGENE

Chaque atome d'oxygène d'une molécule d'eau de type A ou A' est lié avec deux atomes oxygène du groupe bromate par une liaison par pont hydrogène dont la longueur est 2,77 Å . Les molécules d'eau de type B sont liées avec les oxygènes du groupe bromate par une liaison par pont hydrogène dont la longueur est 2,63 Å .

IV-1-4. ION NEODYME Nd^{+3}

La configuration de l'état fondamental de l'ion néodyme est $4f^3$ et la charge nucléaire est $Z = 60$. L'état fondamental de l'ion est représenté par la règle de Hund comme $^4I_{9/2}$. Puisque l'ion néodyme a un nombre impair d'électrons dans la couche 4f (trois) , la dégénérescence de l'état fondamental ne peut être levée totalement par un champ électrique, il restera toujours des doublets de Kramers.

IV-2. ANALYSE DES MOUVEMENTS DANS LE GROUPE FACTEUR

Il y a deux type de groupements dans le bromate de néodyme:

(I) monoatomique Nd^{+3}

(II) polyatomique $(\text{BrO}_3)^{-1}$ et H_2O

Le groupe ponctuel isomorphe du groupe d'espace C_{6v}^4 est C_{6v} . Les éléments de symétrie sont un axe d'ordre six, un axe d'ordre trois et un axe d'ordre deux ~~qui~~ coïncidant avec C_6 . Il y a six plans de symétrie σ_v .

Puisque la maille primitive contient 80 atomes, il existe 237 vibrations fondamentales possibles. Les molécules d'eau et les groupements bromate donnent les vibrations internes. Elles ont une fréquence supérieure à 200 cm^{-1} et nous ne nous en occupons pas. Les vibrations externes viennent des mouvements des groupes monoatomiques et polyatomiques, les uns par rapport aux autres. Les vibrations externes peuvent être calculées en considérant les groupements H_2O et $(\text{BrO}_3)^{-1}$ comme des unités rigides.

Les modes de vibration externes sont divisés en modes de translation et en modes de libration. L'activité en absorption infrarouge et en diffusion Raman peut être calculée par application des règles de sélection. Le tableau (1) donne l'analyse du groupe facteur pour le bromate de néodyme.

Tableau (1). ANALYSE DU GROUPE FACTEUR DU BROMATE DE NEODYME

C_{6v}	E	$2C_6$	$2C_3$	C_2	$3\sigma_v$	$3\sigma_d$		
A_1	1	1	1	1	1	1		
A_2	1	1	1	1	-1	-1		
B_1	1	-1	1	-1	1	-1		
B_2	1	-1	1	-1	-1	1		
E_1	2	1	-1	-2	0	0		
E_2	2	1	-1	2	0	0		
C_{6v}	N	T	T'	R'	n	IR	R	M
A_1	28	1	8	4	15	a	a	M_z
A_2	13	0	4	8	1	f	f	
B_1	28	0	9	4	15	f	f	
B_2	13	0	4	8	1	f	f	
E_1	40	1	12	12	15	a	a	M_x, M_y
E_2	40	0	13	12	15	f	a	

où

N = Nombre de liberté totale

T = Nombre de translations de maille

T' = Nombre de modes de translation

R' = Nombre de modes de libration

n = Nombre de vibrations internes

I.R. = Activité en infrarouge

R = Activité en Raman

a = Actif

f = interdit

M = Direction de la variation du moment dipolaire électrique de la maille.

IV-3. CONCLUSION DE L'ANALYSE DU GROUPE FACTEUR

1. Les représentations irréductibles A_2 , B_1 et B_2 sont inactives en infrarouge et en Raman. Les représentations irréductibles A_1 et E_1 sont actives en infrarouge et en Raman.
2. Il y a 45 vibrations internes des groupes H_2O et $(BrO_3)^{-1}$, dans les représentations irréductibles A_1 , E_1 et E_2 qui sont actives en Raman.
3. Il y a 30 vibrations internes des groupes H_2O et $(BrO_3)^{-1}$ dans les représentations irréductibles A_1 , et E_1 qui sont actives en infrarouge.
4. Il y a 28 modes de libration dans les représentations irréductibles A_1 , E_1 , et E_2 qui sont actifs en Raman.
5. Il y a 16 modes de libration dans les représentations irréductibles A_1 et E_1 qui sont actifs en infrarouge.
6. Il y a 33 modes de translation dans les représentations irréductibles A_1 , E_1 et E_2 qui sont actifs en Raman.

7. Il y a 20 modes de translation dans les représentations irréductibles A_1 et E_1 qui sont actifs en infrarouge.

IV-4. SPECTRE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

Nous avons fait les mesures d'absorption dans l'infrarouge lointain par interférométrie de Fourier⁽⁶⁾. Les échantillons utilisés sont des lames minces taillées du monocristal. La limite de précision est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour la mesure des fréquences.

IV-4-1. LAME TAILLEE PARALLELEMENT A L'AXE C_6

La Figure (IV-3) représente le spectre d'absorption d'une lame taillée parallèlement à l'axe C_6 . Les mesures ont été faites à la température de l'azote liquide (80K) et à la température de l'hélium liquide (10K).

A la température de l'azote liquide, nous observons une raie vers 57 cm^{-1} .

A 10K , nous observons plusieurs raies. Les fréquences de ces raies sont les suivantes:

20; 29; 38; 42,5; 50,5; 52,5; 57,5; et $60,5 \text{ cm}^{-1}$.

Les raies vers 20 et 38 cm^{-1} sont très intenses. Par ailleurs, nous observons une dissymétrie du profil des raies à 19; 37 et $58,5 \text{ cm}^{-1}$.

IV-4-2. LAME TAILLEE PERPENDICULAIREMENT A L'AXE C_6

La Figure (IV-4) représente le spectre d'absorption d'une lame taillée perpendiculairement à l'axe C_6 .

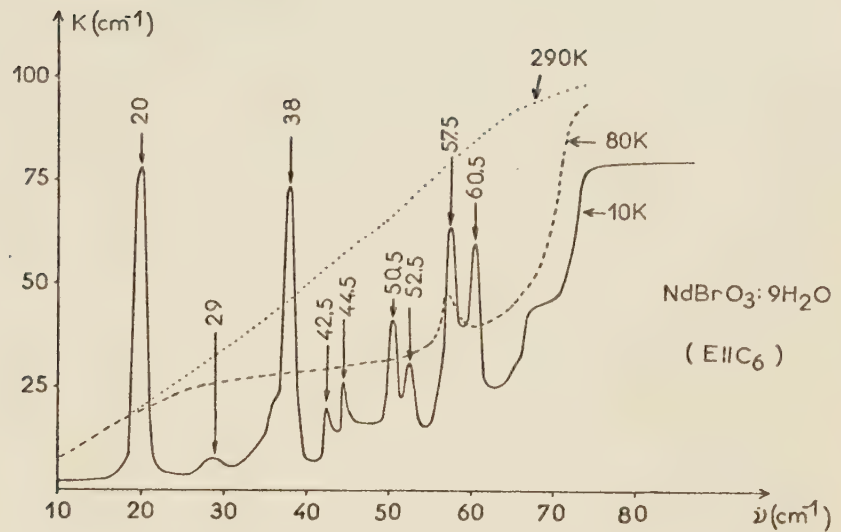


Figure (VI-3). Coefficient d'absorption de bromate de néodyme. Lamé taillée parallèlement à l'axe C_6 .
 $d\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$ à 80 et 290 K et $d\tilde{\nu} = 1 \text{ cm}^{-1}$ à 10 K.

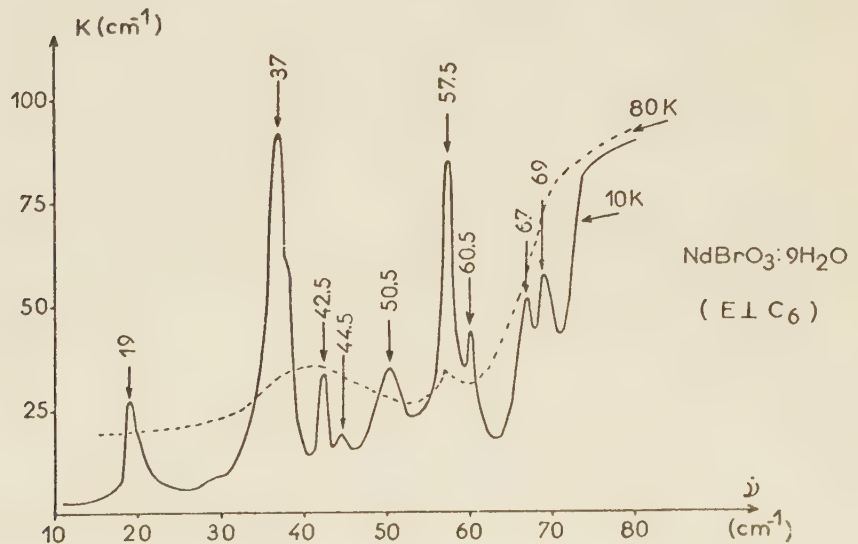


Figure (VI-4). Coefficient d'absorption de bromate de néodyme. Lamé taillée perpendiculairement à l'axe C_6 .
 $d\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$ à 80 K et $d\tilde{\nu} = 1 \text{ cm}^{-1}$ à 10 K.

Les mesures ont été faites à la température de l'azote liquide et à la température de l'hélium liquide (10K).

A la température de l'azote liquide, nous observons une raie vers 57 cm^{-1} .

A 10K , nous observons des raies aux fréquences suivantes:

19; 37; 42,5; 44,5; 50,5; 57; 60,5; 67; et 69 cm^{-1} .

Les raies vers 19 et 37 cm^{-1} sont intenses. Par ailleurs, nous observons une dissymétrie du profil des raies à 20; 29; 30 et 38 cm^{-1} .

La raie vers $42,5 \text{ cm}^{-1}$ sur la Figure (IV-3) devient plus intense sur la Figure (IV-4). Une raie à $44,5 \text{ cm}^{-1}$ sur la Figure (IV-3) devient faible sur la Figure (IV-4).

Les raies de fréquence 20; 29; 38 ; et $52,5 \text{ cm}^{-1}$ qui existent sur la Figure (IV-3) n'existent pas sur la Figure (IV-4).

IV-5. DISCUSSION

Les différentes raies observées dans les spectres (Figure (IV-3) et Figure (IV-4)) doivent être les modes de translation. L'analyse du groupe facteur du bromate de néodyme montre qu'il y a 8 modes de translation dans la représentation irréductible A_1 dont la variation du moment dipolaire induit dans la cellule primitive est parallèle à l'axe Z (C_6), et 12 modes de translation dans la représentation irréductible E_1 dont la variation de moment dipolaire induit dans la cellule primitive effectue dans le plan XY (plan perpendiculaire à l'axe C_6).

Puisque, la lumière n'est pas polarisée nous attendons les 20 modes de vibration dans les mesures pour la lame taillée parallèlement à l'axe C_6 . Nous observons 9 raies entre 10 et 65 cm^{-1} . Elle correspondent aux modes de vibration qui appartiennent aux représentations irréductible A_1 et E_1 .

Pour la lame taillée perpendiculaire à l'axe C_6 , le champ électrique de la lumière incidente est dans la plan XY, de la lame. Donc nous attendons 13 raies dans la représentation irréductible E_1 . Nous observons 9 raies de fréquence 19 ; 37 ; 42,5 ; 44,5 ; 50,5 ; 57,5 ; 60,5 ; 67 ; 69 cm^{-1} . Par ailleurs, il y a une dissymétrie pour les fréquences 19 ; 29 et 38 cm^{-1} .

Pollack⁽⁵⁶⁾ a donné l'application de la théorie des groupes pour les vibrations de l'hexachlorure de Uranium et du di-tetraméthylammonium $\left[(\text{CH}_3)_4\text{N}\right]_2\text{UCl}_6$. Il a résolu le problème en quatre étapes. Il a fait les calculs pour 3 particules ensuite pour 9 particules puis pour 17 particules et enfin pour 41 particules. Il a fait les calculs de cette façon pour obtenir les dénombrements de vibrations dans différentes régions de fréquences.

Pour connaître les vibrations des différents groupements, nous considérons comme Pollack⁽⁵⁶⁾ le réseau cristallin composé par les ions Nd^{+3} et $(\text{BrO}_3)^{-1}$ dans la symétrie C_{6v} . Le dénombrement des modes de vibration montre qu'il y a 2 modes de translation dans la représentation irréductible A_1 et 3 modes de translation dans la représentation irréductible E_1 qui sont actifs en infrarouge. Donc il y aurait 2 vibrations de translation des groupements Nd^{+3} et $(\text{BrO}_3)^{-1}$ dans la représentation irréductible A_1 qui ne feraient

pas sensiblement intervenir les molécules d'eau, parmi les 8 vibrations de translation des groupements Nd^{+3} , $(\text{BrO}_3)^{-1}$ et H_2O . De la même façon, il y a 3 vibrations des groupements Nd^{+3} et $(\text{BrO}_3)^{-1}$ parmi les 12 vibrations de translation des groupements Nd^{+3} , $(\text{BrO}_3)^{-1}$ et H_2O dans la représentation irréductible E_1 . En résumé les molécules d'eau participeraient pleinement à 6 vibrations de translation A_1 et 9 vibrations de translation E_1 seulement.

Nous admettons que les liaisons ioniques sont beaucoup plus fortes que les liaisons de coordinence ou par pont hydrogène. Dans cette hypothèse l'assemblage $\left[\text{Nd} (\text{BrO}_3)_3 \right]_2$ forme dans la maille primitive, un groupe rigide auquel se trouve rattaché les $9 \times 2 = 18$ molécules d'eau, par des force beaucoup plus faibles. Les 7 vibrations de translation actives en infrarouge de l'assemblage $\left[\text{Nd} (\text{BrO}_3)_3 \right]_2$ auront alors des fréquences beaucoup plus grandes que les 15 vibrations externes de translation ($6A_1 + 9E_1$) qui mettent en jeu les molécules d'eau. Nous sommes ainsi conduits à penser que les raies 19; 29 ; 30 ; 44,5 ; 52,5 et 58,5 cm^{-1} obtenues lorsque le champ électrique de la radiation est parallèle à l'axe C_6 sont les 6 vibrations de translation du type A_1 et les raies à 20 ; 37 ; 38 ; 42,5 ; 50,5 ; 57,5 ; 60,5 ; 67 ; 69 cm^{-1} sont les 9 vibrations de translation du type E_1 qui mettent en jeu les molécules d'eau.

Au delà, pour des fréquences supérieures à 80 cm^{-1} une absorption beaucoup plus intense est bien visible et provient des 7 vibrations de translation actives

CHAPITRE VCHLORURE D'ALUMINIUM HEXAHYDRATEV-1. STRUCTURE

Le chlorure d'aluminium hexahydraté $\text{Al Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ possède une structure hexagonale rhomboédrique. Les six molécules d'eau forment un octaédre $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ autour de l'ion trivalent aluminium Al^{+3} . L'octaédre est situé dans le site de symétrie C_{3v} dans le groupe d'espace D_{3d}^6 .

La maille primitive qui est ~~hexagonale~~ rhomboédrique, contient deux unités formulaires $\text{Al Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$. La longueur des trois côtés égaux de la maille rhomboédrique est 7,85 Å et l'angle α entre les côtes est 97°. La Figure (V-1) représente la maille du chlorure d'aluminium en projection sur le plan XOY qui est perpendiculaire à l'axe C_6 de la maille hexagonale.

Wyckoff⁽⁵⁷⁾ a donné une seconde structure dans laquelle, il y a six molécules $\text{Al Cl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ sur l'axe hexagonale, dans une maille primitive. Les dimensions de la maille primitive sont dans ce cas

$$a = 11,76 \text{ Å} ; \quad c = 11,824 \text{ Å} .$$

Le groupe d'espace n'est pas donné pour cette structure.

A partir des coordonnées, nous avons calculés la distance entre Al^{+3} et H_2O dans l'octaédre de 1,9 Å et la distance entre deux molécules d'eau voisines est de 1,78 Å. Alors que la distance entre les ions Al^{+3} et Cl^{-1} est de 4,45 Å.

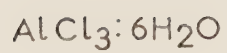


Figure (V-1). Représentation schématique de la maille du chlorure d'aluminium hexahydraté en projection sur le plan XOY.

V-2. ANALYSE DES MOUVEMENTS DANS LE GROUPE FACTEUR

Il y a deux types des groupements dans le chlorure d'aluminium:

(1) Monoatomiques Al^{+3} , Cl^{-1}

(11) Polyatomiques H_2O .

Le groupe ponctuel, isomorphe au groupe d'espace D_{3d}^6 est D_{3d} .

Puisque la maille primitive contient 44 atomes, il y a 129 vibrations fondamentales. Les molécules d'eau donnent les vibrations internes. Les vibrations externes viennent des mouvements des groupes monoatomiques (Al^{+3} et Cl^{-1}) et polyatomiques (H_2O) supposés rigides, les uns par rapport aux autres. Les vibrations externes peuvent être calculées en considérant les groupements comme des unités rigides. Les vibrations externes sont divisées en modes de translation et en modes de libration. L'activité en absorption infrarouge et en diffusion Raman peut être calculée par l'application des règles de sélection. Le tableau(1) donne l'analyse du groupe facteur.

Tableau (1). ANALYSE DU GROUPE FACTEUR DE CHLORURE
D'ALUMINIUM

D_{3d}	E	$2S_6$	$2C_3$	I	$3C_2$	$3\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1
A_{1u}	1	-1	1	-1	1	-1
A_{2g}	1	1	1	1	-1	-1
A_{2u}	1	-1	1	-1	-1	1
E_g	2	-1	-1	2	0	0
E_u	2	1	-1	-2	0	0

D_{3d}	N	T	T'	R'	n	IR	R	M
A_{1g}	11	0	5	3	3	f	a	
A_{1u}	10	0	4	3	3	f	f	
A_{2g}	10	0	4	3	3	f	f	
A_{2u}	13	1	6	3	3	a	f	M_z
E_g	21	0	9	6	6	f	a	
E_u	23	1	10	6	6	a	f	M_x, M_y

où

N = Nombre de degrés de liberté,

T = Nombre de translations de la maille,

T' = Nombre de modes de translation,
R' = Nombre de modes de libration,
n = Nombre de vibrations internes des molécules d'eau,
IR = Activité en infrarouge,
R = Activité en Raman,
a = Actif,
f = Interdit,
M = Direction de la variation du moment dipolaire
électrique de la maille.

V-3. CONCLUSION DE L'ANALYSE DU GROUPE FACTEUR

- (1). Les représentations irréductibles A_{1u} et A_{2g} sont inactives en infrarouge et en Raman.
- (2). Les représentations irréductibles A_{1g} et E_g sont actives en Raman et les représentations irréductibles A_{2u} et E_u sont actives en infrarouge.
- (3). Il y a 9 vibrations internes des groupes H_2O dans les représentations irréductibles A_{1g} et E_g qui sont actives en Raman.
- (4). Il y a 9 vibrations internes des molécules d'eau dans les représentations irréductibles A_u et E_u qui sont actives en infrarouge.
- (5). Il y a 9 modes de librations dans les représentations irréductibles A_{1g} et E_g qui sont actifs en Raman.
- (6). Il y a 9 modes de libration dans les représentations irréductibles A_{2u} et E_u qui sont actifs en infrarouge.
- (7). Il y a 14 modes de translation dans les représentations irréductibles A_{1g} et E_g qui sont actifs en Raman.

(79). Il y a 16 modes de translation dans les représentations irréductibles A_{2u} E_u qui sont actifs en infrarouge.

V-4. SPECTRE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

Nous avons fait les mesures d'absorption dans l'infrarouge lointain par interférométrie de Fourier⁽⁶⁾. Les échantillons utilisés sont des lames minces taillées de la monocristal. La ^{limit de} précision est de $0,5 \text{ cm}^{-1}$ pour la mesure des fréquences.

V-4-1. LAME TAILLEE PARALLELEMENT A L'AXE C_6

La Figure (V-2) représente le spectre d'absorption d'une lame taillée parallèlement à l'axe C_6 . Les mesures ont été faites à la température de l'azote ~~xx~~ liquide (80K) et à la température ambiante.

A la température ambiante, nous observons une large raie de fréquence 58 cm^{-1} . La transmission à la température ambiante est inférieure celle de l'azote liquide.

A 80K nous observons deux raies 58 et 84 cm^{-1} . Ce sont des raies assez intenses.

V-4-2. LAME TAILLEE PERPENDICULAIREMENT A L'AXE C_6

La Figure (V-3) représente le spectre d'absorption d'une lame taillée perpendiculairement à l'axe C_6 . Les mesures ont été faites à la température ambiante et à la température de l'azote liquide.

A la température ambiante, nous n'observons aucune raie.

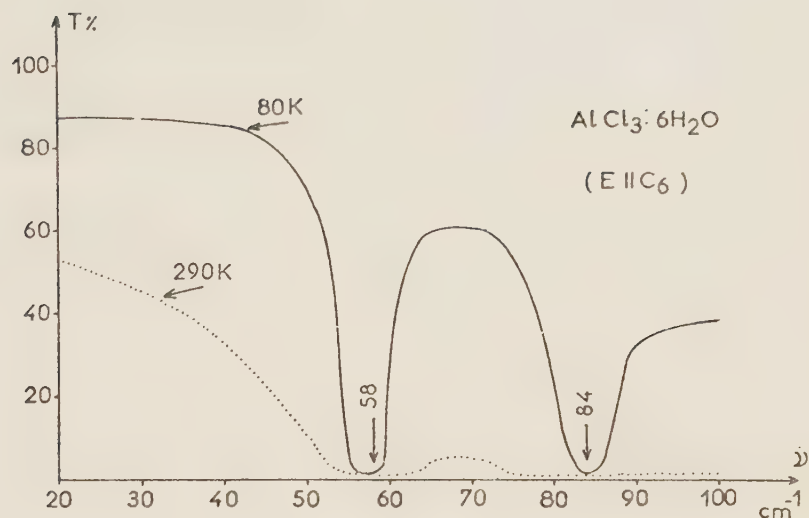


Figure (V-2). Spectre d'absorption d'une lame du chlorure d'aluminium, taillée parallèlement à l'axe C_6 . L'épaisseur de la lame est $0,75 \text{ mm}$. $d\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$.

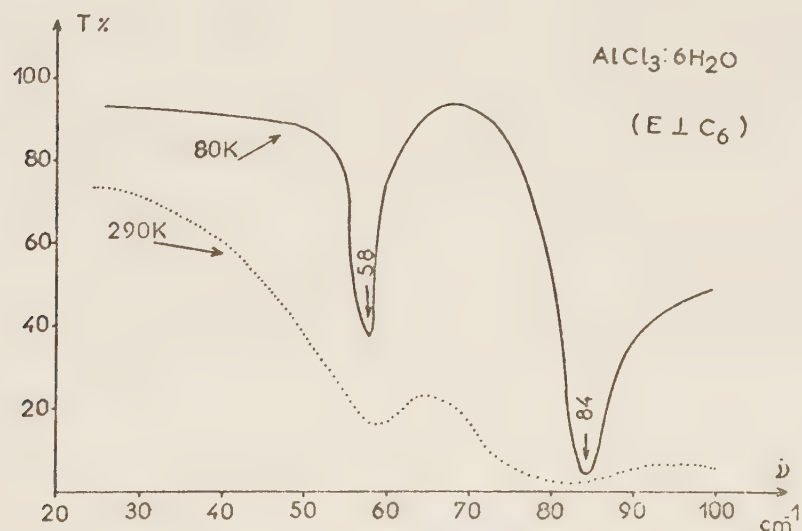


Figure (V-3). Spectre d'absorption d'une lame du chlorure d'aluminium, taillée perpendiculairement à l'axe C_6 . L'épaisseur de la lame est $0,35 \text{ mm}$. $d\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$.

A la température de l'azote liquide nous observons deux raies de fréquence 58 et 84 cm^{-1} . Ce sont des raies larges et intenses.

V-5. DISCUSSION

Les différentes raies observées dans les spectres Figure (V-2) et Figure (V-3) doivent être les modes de translation. L'analyse du groupe facteur du chlorure d'aluminium Section V-2, montre qu'il y a 5 modes de translation dans la représentation irréductible A_{2u} et 9 modes de translation dans la représentation irréductible E_u . Le moment dipolaire variable induit dans la maille élémentaire est respectivement parallèle à l'axe Z et situé dans le plan XY.

Pour connaître les vibrations entre les différents groupements nous pouvons considérer comme Pollack⁽⁵⁶⁾ que le réseau cristallin est composé par:

(1) Les groupements $[AlCl_3]_2$ et $12 H_2O$ dans la symétrie D_{3d} . Ils sont liés par la force de coordinence.

(11) Les ions Al^{+3} et Cl^{-1} dans la symétrie D_{3d} . La force ionique entre les ions Al^{+3} et Cl^{-1} est plus forte que la force entre Al^{+3} et H_2O .

Les dénombrements des modes de translation sont donnés par le tableau (2).

Tableau (2). DENOMBREMENT DES MODES DE TRANSLATION ENTRE
DIFFERENTS GROUPEMENTS DU CHLORURE D'ALUMINIUM

D_{3d}	Modes de Translation entre			Activité en I.R.	Activité en Raman
	Al^{+3} et Cl^{-1}	$[AlCl_3]_2$ et $12H_2O$	$Al^{+3}; Cl^{-1}$ et H_2O		
A_{1g}	2	3	5	f	a
A_{1u}	1	3	4	f	f
A_{2g}	1	3	4	f	f
A_{2u}	3	3	6	a	f
E_g	3	6	9	f	a
E_u	4	6	10	a	f

CAS (1). Modes de translation entre les ions Al^{+3} et Cl^{-1}
dans le groupement $[AlCl_3]_2$

Le dénombrement des modes de vibration montre
qu'il y a 3 modes de translation dans la représentation
irréductible A_{2u} et 4 modes de translation dans la
représentation irréductible E_u qui sont actif en infra-
rouge.

CAS (2). Modes de translation entre les groupements
 $[AlCl_3]_2$ et $12H_2O$.

Le dénombrement des modes de vibration montre
qu'il y a 3 modes de translation dans la représenta-
tion irréductible A_{2u} et 6 modes de translation dans

la représentation irréductible E_u qui sont actifs en infrarouge.

V-6. CONCLUSIONS

On peut, ~~xxxx~~ comme dans le cas du bromate de néodyme hydraté, supposer que les forces ioniques sont beaucoup plus importantes que les forces de coordinence ou les liaisons hydrogène. On peut alors considérer un essemble rigide $[Al Cl_3]_2$ dans la maille auquel sont rattachés $6 \times 2 = 12$ molécules d'eau par des forces plus faibles.

La dynamique du réseau fera alors intervenir 3 vibrations de translation du type A_{2u} et 4 vibrations de translation du type E_u , actives en infrarouge auxquelles les molécules d'eau participent guère. Ces vibrations se traduiront par des raies intenses (caractère ionique), de fréquence supérieure à 90 cm^{-1} ou comme une zone d'absorption intense.

Par ailleurs on distinguera, actives en infrarouge, 3 vibration de translation du type A_{2u} et 6 vibrations de translation du type E_u auxquelles participeront activement les molécules d'eau, qui seront de plus basse fréquence et sans doute de plus faible intensité. Il n'y a pas de dichroïsme et sur nos spectre à 80K ces raies donnent 2 bandes d'absorption larges vers 58 et 84 cm^{-1} , plus marquées lorsque le champ électrique de l'onde est perpendiculaire à l'axe C_6 (vibration du type E_u). Comme dans le cas du bromate de néodyme, ces raies ne sont pas résolues à 80K. Il faudrait sans doute refroidir le cristal à 10K pour les séparer, on pourrait alors vérifier que par deutération, ces raies se déplacent vers les basses fréquences dans un rapport proche de $\sqrt{20/18}$.

CHAPITRE VI

LES ALUNS FERROELECTRIQUES HYDRATES ET DEUTERIES

VI-1. PREPARATION DES MONOCRISTAUX D'ALUN

Nous avons préparé les monocristaux des aluns à partir des sulfates composants commercialisé par Merk et Prolabo (R.P.). Nous avons dû préparer nous même le sulfate de méthylamine qui n'existe pas dans le commerce.

VI-1-1. PREPARATION DU SULFATE DE METHYLAMINE

Le sulfate de méthylamine a été préparé par la réaction du gaz méthylamine avec l'acide sulfurique concentré. Le cylindre contenant le gaz méthylamine sous pression a été relié au ballon d'acide sulfurique par l'intermédiaire d'un autre ballon vide de sécurité. Le ballon d'acide sulfurique a été refroidi à la température de la glace fondante, car la réaction du gaz méthylamine et de l'acide sulfurique est exothermique. La réaction a été faite lentement. A la fin de la réaction nous avons obtenu des petits cristaux de sulfate de méthylamine que nous avons filtrés sous vide à l'aide d'une pompe à eau. Les cristaux sont ensuite conservé dans un dessiccateur, car ils sont deliquescents.

VI-1-2. PREPARATION DES CRISTAUX DES ALUNS DE METHYL- AMMONIUM ET DES ALUNS D'AMMONIUM

Nous avons mélangé dans une proportion stœchiométrique des petits cristaux de sulfate de méthylamine et de sulfate de chrome ou d'aluminium. A partir du mélange, nous avons préparé une solution aqueuse. Par évaporation

de cette solution à la température ordinaire, nous avons obtenu des petits cristaux d'alun. Nous avons utilisé ces cristaux comme germe pour préparer les monocristaux. Le germe a été attaché à un fil de nylon, et suspendu dans la solution saturée des aluns. Nous avons laissé évaporer lentement la solution à température constante. Ainsi nous avons obtenu de grands monocristaux d'alun de méthylammonium.

De la même façon, nous avons préparé des aluns d'ammonium et chrome et des aluns d'ammonium et de fer. Dans ce cas nous avons mélangé du sulfate d'ammonium et du sulfate de chrome ou de fer dans une proportion $\approx$ stœchiométrique .

VI-1-3. PREPARATION DES CRISTAUX DEUTERIÉS

Les cristaux deutériés ont été préparés dans un boîtier à gants. Cette boîte est constituée de deux compartiments reliés par une ouverture circulaire qui peut être fermée hermétiquement. Le premier compartiment est isolé de l'extérieur par une ouverture identique. Les produits à deutérier et les matériaux nécessaires à l'opération sont placés dans le premier compartiment pour une première dessiccation. Après quelque temps nous les plaçons dans le deuxième compartiment, où nous réalisons la deutériation. Nous utilisons l'anhydride phosphorique pour dessécher.

Les aluns deutériés sont préparés par évaporation lente des solutions d'aluns dans l'eau lourde. Cette opération est répétée 6 à 8 fois.

VI-2. STRUCTURE DES ALUNS

Les sulfate doubles dont la formule générale $M^{+1} M^{+3} (RO_4)_2 \cdot 12 H_2O$, s'appellent les aluns, où M^{+1} est un ion monovalent comme K, Rb, Cs, NH_4 , CH_3NH_3 etc. ; M^{+3} est un ion métallique trivalent comme Al, Fe, Cr, V, In, Ga etc. et R est S, Se ou Te.

La structure de l'alun de Potassium a été étudiée par Lipson et Beevers⁽⁵⁸⁾ en 1935 par diffraction des rayons X. Le groupe d'espace a été déterminé P_{21} / a_3 et la maille primitive contient quatre unités formulaires.

Lipson⁽⁵⁹⁾ a fait l'étude de l'alun de méthylammonium et d'aluminium et il a confirmé le groupe d'espace : P_{21/a_3} . D'autre part, Lipson^(60,61) a classé les aluns dans les trois structures α , β et γ .

La structure α correspond à des ion M^{+1} de taille moyenne comme K Al $(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$; NH_4 Cr $(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ etc. , la structure β aux grands ions comme CH_3NH_3 Al $(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$ etc. et la structure γ aux petits ions comme Na Al $(SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. Dans chaque alun, 6 molécules d'eau forment un octaèdre autour de l'ion métallique trivalent. Les six autres molécules d'eau sont placées autour de l'ion monovalent de telle façon, qu'elles forment des liaisons entre l'octaèdre, le tétraèdre de (SO_4) et l'ion monovalent.

VI-3. LES ALUNS FERROELECTRIQUES

En 1956, Pepinsky et Coll.⁽⁶²⁾ ont montré que l'alun de méthylammonium et d'aluminium et l'alun

de chrome et d'urée sont ferroélectriques. La ferroélectricité a également été découverte dans les aluns d'ammonium⁽⁶³⁾. Les aluns ferroélectriques ont entre autres les caractéristiques suivantes:

- (1). Ils ont une faible constante diélectrique à la température^{de} Curie.
- (11). Le champ coercitif à 60 Hz augmente rapidement quand la température diminue.

VI-4. ALUN DE METHYLAMMONIUM ET D'ALUMINIUM

L'alun de méthylammonium et d'aluminium $\text{CH}_3\text{NH}_3 \text{ Al } (\text{SO}_4)_2 \cdot 12 \text{ H}_2\text{O}$ est applé MASD dans la littérature Anglosaxone à cause de l'abréviation du mot Methylammonium Aluminium Sulphate Dodecahydrate. Après Lipson⁽⁵⁸⁾, Okaya et Coll.⁽⁶⁴⁾ ont étudiés la structure de MASD par la diffraction des rayons X. Ils ont conclus que l'ion CH_3NH_3 ne se trouve pas placé sur la diagonale du cube, mais dans une direction qui fait un angle avec cette diagonale. Par suite la structure est statiquement cubique. C'est à dire, il y a la possibilité de deux groupes d'espace, $P_{21/a3}$ et P_{213} .

Fletcher et Steeple⁽⁶⁵⁾ ont indiqués un dimorphisme dans la structure du MASD à la température ambiante. Normalement la structure β existe avec le paramètre de la maille $a = 12,479 \text{ \AA}$. Par plusieurs refroidissements jusqu'à 150K, Fletcher et Steeple⁽⁶⁵⁾ ont obtenu une autre structure qui a la forme α avec $a = 12,17 \text{ \AA}$.

La structure de l'alun de MASD à la température ambiante est représentée par la Figure (VI-1).

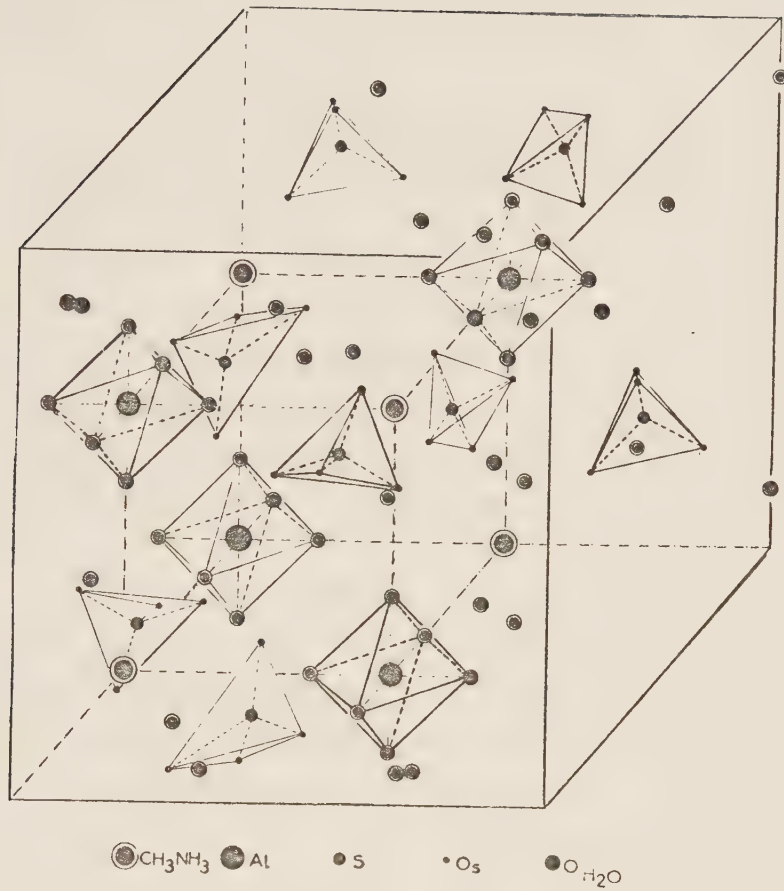


Figure (V-1). Position des atomes et représentation des groupements (l'octaèdre $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$ et tétraèdre (SO_4)) dans la maille de l'alun de méthylammonium et d'aluminium.

Les six molécules d'eau sont arrangées autour de l'atome aluminium de façon octaèdre. La distance entre l'ion α aluminium et les molécules d'eau est 1,85 Å. La distance entre les molécules d'eau les plus proches dans l'octaèdre est 2,62 Å. Nous avons calculé la distance entre Al^{+3} et S de $(\text{SO}_4)^{-2}$ est de 7,1 Å.

Les quatre oxygène de l'ion sulfate $(\text{SO}_4)^{-2}$ forment un tétraèdre irrégulier autour de l'atome de soufre.

Les six autres molécules d'eau lient l'octaèdre $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]$, le tétraèdre $(\text{SO}_4)^{-2}$ et l'ion monovalent de méthylammonium. Les liaisons entre les groupes sont des liaisons par pont hydrogène pour lesquelles la longueur varie de 2,65 Å à 2,75 Å.

La structure du MASD à basse température a été étudiée par Fletcher et Steeple⁽⁶⁶⁾. A 170K, le MASD subit un changement de la structure cubique à la structure orthorhombique. Les paramètres de la maille orthorhombique sont $a = 12,57 \text{ Å}$, $b = 12,33 \text{ Å}$ et $c = 12,38 \text{ Å}$. Il y a 4 molécules par maille. Le groupe d'espace P_{a3} devient $P_{ca} 21$ à 170K. Le changement de structure s'accompagne de l'apparition de la ferro-électricité. Puisque les axes ternaires et les deux plans de glissement n'existent pas dans la nouvelle structure, il y a déplacement de quelques atomes, mais il n'y a pas ni création ni destruction d'aucune liaison.

Dans la phase polaire, l'octaèdre autour de l'ion aluminium n'est pas régulier. La distance entre les molécules d'eau et l'ion aluminium varie de 1,76 Å

à 1,96 Å soit une valeur moyenne de 1,86 Å. La distance entre les molécules d'eau les plus proches varie de 2,42 à 2,75 Å et a une valeur moyenne de 2,62 Å.

Le changement de structure laisse inchangé les liaisons entre les deux groupes de molécules d'eau et entre les ~~molécules~~ oxygènes de l'ion sulfate. Il y a 24 liaisons par pont hydrogène différentes dont la longueur varie de 2,40 à 2,91 Å. Chaque molécule d'eau de l'octaèdre est liée aux autres molécules d'eau et aux atomes d'oxygène du tétraèdre par les liaisons par pont hydrogène qui varient en longueur de 2,60 à 2,70 Å respectivement. La liaison entre les molécules d'eau et les atomes d'oxygène a une valeur moyenne de 2,78 Å.

VI-4-1. SITE DE SYMETRIE

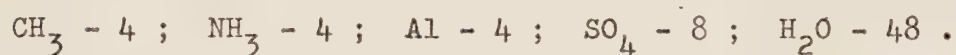
Les différents groupes sont situés aux sites donnés par le tableau (1).

Tableau (1). SITE DE SYMETRIE DES DIFFERENTS GROUPES DANS LES STRUCTURES POLAIRE ET NON POLAIRE.

Groupe	Site de symétrie dans la structure non polaire	Site de symétrie dans la structure polaire
CH_3NH_3	C_{3v}	C_1
SO_4	C_3	C_1
$\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6$	C_{3v}	C_1

VI-4-2. ANALYSE DES MOUVEMENTS DANS LE GROUPE FACTEUR

Le spectre de vibration de l'alun de méthylammonium et d'aluminium à basse température présente plusieurs bandes. Pour les interpréter nous allons faire une analyse des mouvements dans le groupe facteur pour la structure de basse température. Le groupe d'espace est P_{ca21} et le groupe ponctuel isomorphe est C_{2v} . Puisqu'il y a 4 molécules dans une maille primitive, le dénombrement des groupes monoatomiques et polyatomiques est le suivant ;



Il y a donc 220 atomes dans la maille primitive. Ceci correspond à 657 modes de vibrations possibles, pour le MASD. Pour calculer les vibrations κ externes, nous considérons les groupements CH_3 , NH_3 , SO_4 , H_2O , et Al comme des unités rigides. Les vibrations internes viennent des mouvements des atomes à l'intérieur des groupes CH_3 , NH_3 , SO_4 et H_2O . Les vibrations externes viennent des mouvements des groupes monoatomiques et polyatomiques les uns par rapport aux autres.

Tableau (2). ANALYSE DE GROUPE FACTEUR DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM ET D'ALUMINIUM POUR LA STRUCTURE DE BASSE TEMPERATURE

C_{2v}	E	C_2	σ_y	σ_x
A_1	1	1	1	1
A_2	1	1	-1	-1
B_1	1	-1	1	-1
B_2	1	-1	-1	1

C_{2v}	N	T	T'	R'	n	IR	R	M
A_1	165	1	50	48	66	a	a	M_z
A_2	165	0	51	48	66	f	a	
B_1	165	1	50	48	66	a	a	M_x
B_2	165	1	50	48	66	a	a	M_y

où

N = Nombre de liberté totale,

T = Nombre de translations de la maille,

T' = Nombre de modes de translation,

R' = Nombre de modes de libration,

n = Nombre de vibrations internes,

IR = Activité en infrarouge,

R = Activité en Raman,

a = Actif,

f = Interdit,

M = Direction de la variation du moment dipolaire électrique de la maille.

VI-4-3. CONCLUSION DE L'ANALYSE DU GROUPE FACTEUR

(1). Il y a 264 vibrations internes des groupes CH_3 , NH_3 , SO_4 et H_2O dans les représentations irréductibles A_1 , A_2 , B_1 et B_2 qui sont actives en Raman.

(

(2). Il y a 198 vibrations internes des groupes CH_3 , NH_3 , SO_4 et H_2O dans les représentations irréductibles A_1 , B_1 et B_2 qui sont actives en infrarouge.

(3). Il y a 192 modes de libration dans les représentations irréductibles A_1 , A_2 , B_1 et B_2 qui sont actifs en Raman.

(4). Il y a 144 modes de libration dans les représentations irréductibles A_1 , B_1 et B_2 qui sont actifs en infrarouge.

(5). Il y a 201 modes de translation dans les représentations irréductibles A_1 , A_2 , B_1 et B_2 qui sont actifs en Raman.

(6). Il y a 150 modes de translation dans les représentations irréductibles A_1 , B_1 et B_2 qui sont actifs en infrarouge.

VI-4-5. SPECTRE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM ET D'ALUMINIUM

Nous avons fait les mesures d'absorption dans l'infrarouge lointain par interférométrie de Fourier⁽⁶⁾. Les échantillons utilisés sont des lames minces taillées dans le monocristal d'alun et de la poudre serrée entre deux lames de quartz.

Les spectres de l'alun de méthylammonium et d'aluminium à la température ambiante et à celle de l'azote liquide de 40 et 100 cm^{-1} sont représentés sur la Figure (VI-2). La précision des mesures de position des bandes, est de 0,5 cm^{-1} sur l'axe des fréquences. Nous avons représenté sur la Figure (VI-2) la variation du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence.

A température ambiante l'absorption est faible entre 40 et 50 cm^{-1} , puis elle augmente avec la fréquence.

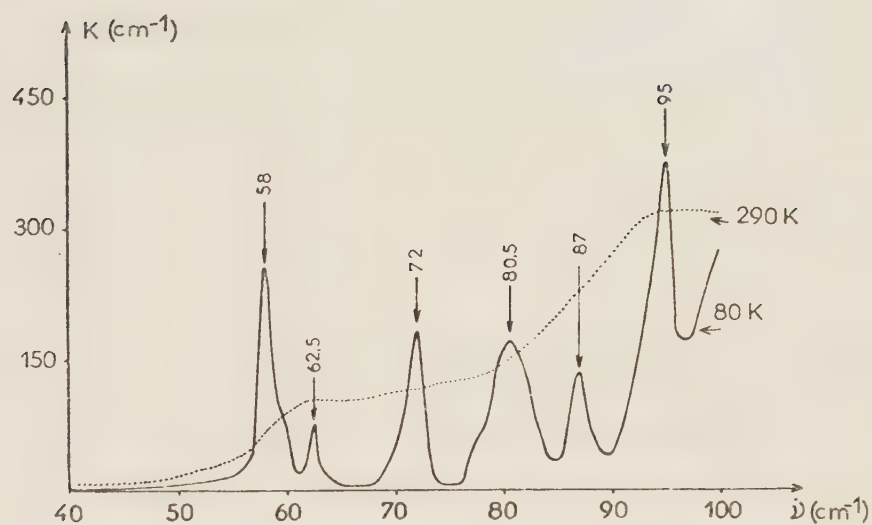


Figure (VI-2). Spectre de transmission de l'alun de méthylammonium et d'aluminium à 80 et 290 K. $d\bar{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$.

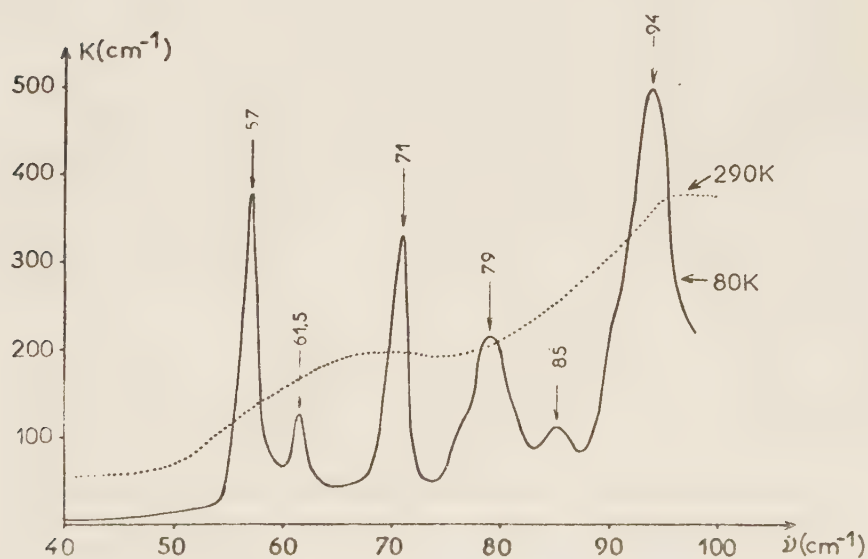


Figure (VI-3). Coefficient d'absorption de l'alun de méthylammonium et d'aluminium deutérié. $d\bar{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$.

La valeur moyenne de l'absorption à température ambiante est supérieure à l'absorption à la température de l'azote liquide.

A la température de l'azote liquide, nous observons six raies entre 50 et 100 cm^{-1} . Les raies sont situées à 58 ; $62,5$; 72 ; $80,5$; 87 et 95 cm^{-1} . Les raies à 58 et 95 cm^{-1} sont plus intenses que les autres. La courbe de variation du coefficient d'absorption est asymétrique pour certaines raies (Figure (VI-2)).

VI-4-6. SPECTRE D'ABSORPTION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM ET D'ALUMINIUM

DEUTERIE

Le spectre de vibration de l'alun de méthylammonium et d'aluminium deutérié est représenté par la Figure (VI-3) . La figure donne la variation du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence entre 40 et 100 cm^{-1} pour la température ambiante et celle de l'azote liquide.

Nous retrouvons des résultats analogues à ceux que nous avons obtenus pour le cristal hydraté . L'absorption est intense à température ordinaire pour les fréquences entre 50 et 100 cm^{-1} , et faible en dessous de 50 cm^{-1} .

A 80K , la valeur moyenne de l'absorption de l'absorption est inférieure à celle de la température ambiante. Nous observons six maximum d'absorption . Le spectre de vibration est le même que celui de l'échantillon hydraté mais il y a un décalage de toutes les raies vers les basses fréquences. Le déplacement des

raies est faible mais il est observé pour toutes les raies. Les maximum d'absorption ont les fréquences:

57 ; 61,5 ; 71 ; 79 ; 85 et 94 cm^{-1} .

Les raies de fréquence 57 ; 71 et 94 cm^{-1} sont plus intenses que les autres. Nous observons à nouveau quelques raies asymétriques.

Nous avons comparé les fréquences des différentes raies dans les spectres de l'alun de méthylammonium et d'aluminium hydraté et deutérié dans le tableau (3).

Tableau (3). FREQUENCES DES MAXIMUMS D'ABSORPTION DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM ET D'ALUMINIUM HYDRATE ET DEUTERIE EN INFRAROUGE LOINTAIN

Fréquences d'absorption de l'alun hydraté à 80K (cm^{-1})	Fréquences d'absorption de l'alun deutérié à 80K (cm^{-1})	Rapport des fréquences
58	57	0,98
62,5	61,5	0,98
72	71	0,98
80,5	79	0,98
87	85	0,98
95	94	0,99

VI-4-7. SPECTRE DE VIBRATION DE L'ALUN DE METHYLANMONIUM
ET D'ALUMINIUM A LA TEMPERATURE DE L'HELIUM LIQUIDE

Le spectre de vibration de l'alun de méthylammonium et d'aluminium à 10K est représenté par la Figure (VI-4). Le spectre à 80K est aussi donné pour le comparer au précédent. Nous observons les résultats suivants:

- (1). Les raies sont plus intenses à 10K qu'à 80K.
 - (2). Les raies de fréquence 58 ; 62,5 ; 72 et 95 cm^{-1} ne changent pas en fréquence quand la température diminue de 80K à 10K .
 - (3). Le spectre à 80K présente une assymétrie vers $57,5$ et 77 cm^{-1} . A 10K, nous observons deux raies à $59,5$ et $60,5 \text{ cm}^{-1}$ à la place de l'assymétrie observée à $57,5 \text{ cm}^{-1}$ dans le spectre à 80K. Nous observons deux raies à $75,5$ et $77,5 \text{ cm}^{-1}$ à la place de l'assymétrie observée à 77 cm^{-1} dans le spectre à 80K .
 - (4). Une raie large de fréquence $80,5 \text{ cm}^{-1}$ à 80K , se dédouble à 10K en deux raies de fréquence 80 cm^{-1} et $81,5 \text{ cm}^{-1}$.
 - (5). Une raie large de fréquence 87 cm^{-1} à 80K , se dédouble à 10K en deux raies de fréquence ~~86~~ 86 cm^{-1} et $87,5 \text{ cm}^{-1}$.
 - (6). Nous observons 14 raies à 10K entre 50 cm^{-1} et 100 cm^{-1} . Les fréquences des différentes raies sont les suivantes:
- 58 ; 59,5 ; 60,5 ; 65 ; 66,5 ; 72 ; 75,5 ; 77,5 ; 80 ;
 81,5 ; 86,5 ; 87,5 et 95 cm^{-1} .

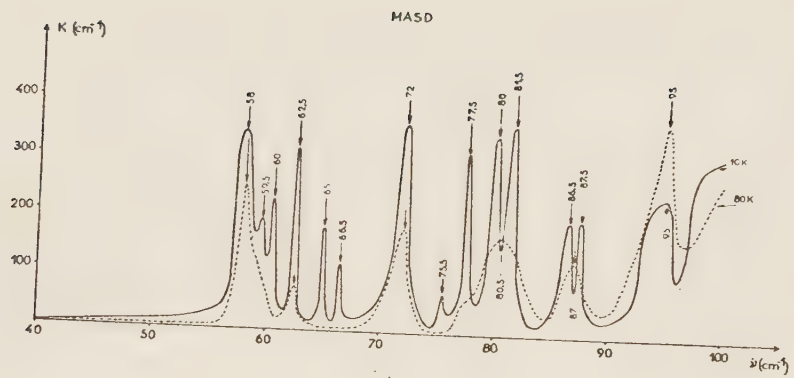


Figure (VI-4). Coefficient d'absorption de l'alun de méthylammonium et d'aluminium à 10 K. $d\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$ à 80 K et $d\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$ à 10 K.

VI-4-8. SPECTRE DE VIBRATION DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM
ET D'ALUMINIUM DANS L'INFRAROUGE TRES LOINTAIN

Dans l'infrarouge très lointain, le coefficient d'absorption de l'alun de méthylammonium et d'aluminium plus faible. La Figure (VI-5) montre le spectre de vibration entre 30 et 45 cm^{-1} . Les mesures ont été faites à la température de 185K et à 10K. Nous observons qu'une raie de fréquence 36,5 cm^{-1} à 185K se déplace vers les hautes fréquences à 38,5 cm^{-1} pour 10K. Nous observons que le coefficient d'absorption diminue avec la température.

VI-4-9. SPECTRE DE VIBRATION DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM
ET D'ALUMINIUM AU VOISINAGE DE LA TEMPERATURE DE
CURIE

Puisque la structure du MASD se transforme de la structure cubique à la structure orthorhombique à basse température, nous avons fait des mesures au voisinage de sa température de Curie. Un des axes (100) du cube devient l'axe ferroélectrique vers 170K. Nous avons fait des mesures avec deux lames qui ont été taillées parallèlement aux plans (100) et (010). Nous avons observé les mêmes spectres de vibration pour les deux lames. Il semble que l'axe ferroélectrique existe dans les deux lames. L'épaisseur des lames était 60 μm .

La Figure (VI-6) représente le spectre de vibration pour les fréquences comprises entre 40 et 100 cm^{-1} . Nous avons fait les mesures pour les températures 183K, 168K et 158K.

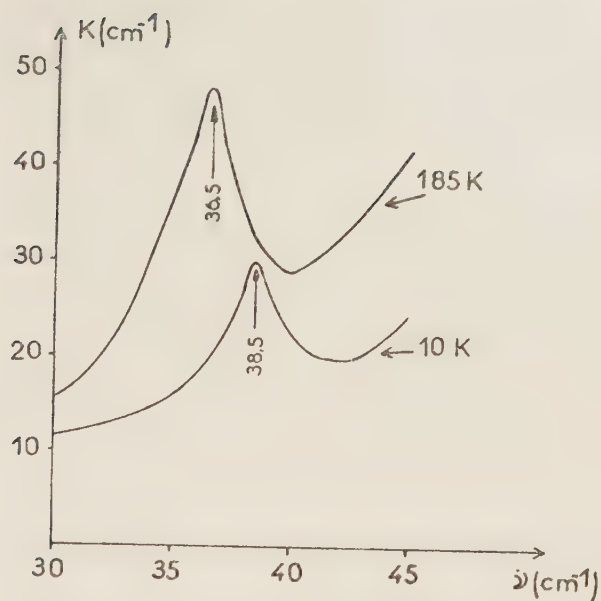


Figure (VI-5). Coefficient d'absorption de l'alun de méthylammonium et d'aluminium entre 30 et 45 cm^{-1} à deux températures différentes. $d\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$ à 185 K et $d\nu = 1 \text{ cm}^{-1}$ à 10 K.

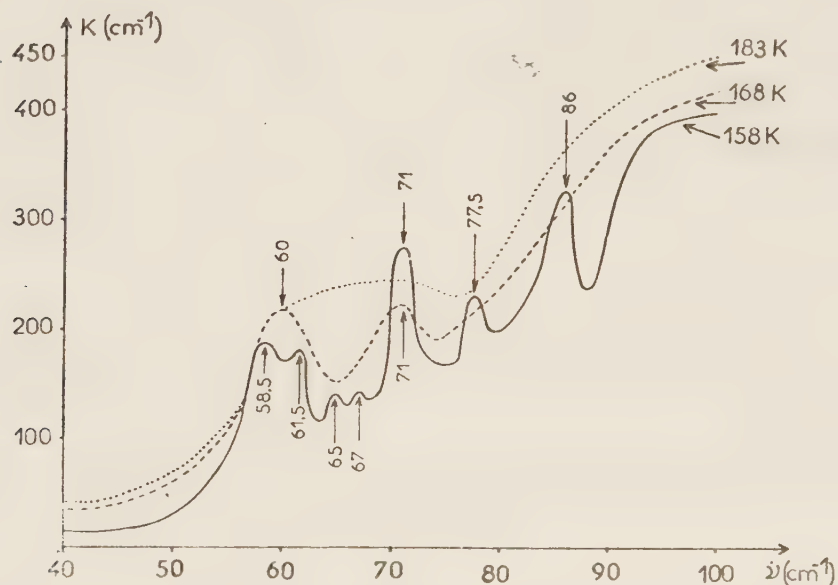


Figure (VI-6). Spectre de transmission de l'alun de méthylammonium et d'aluminium autour de la température de Curie (170K) à trois températures différentes. $d\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$.

Au dessus de la température de Curie , à 183K l'échantillon est transparent entre 40 cm^{-1} et 50 cm^{-1} et ensuite l'absorption augmente avec la fréquence.

Au dessous de la température de Curie , à 158K , nous observons deux raies à 58 cm^{-1} et $61,5\text{ cm}^{-1}$ à la place de la raie de fréquence 60 cm^{-1} , à la température de 168K. La raie large à 71 cm^{-1} devient plus intense. Par ailleurs, nous observons les raies de fréquence 65 ; 67 ; 77,5 et 86 cm^{-1} .

VI-4-10. PROPRIETES FERROELECTRIQUES DE L'ALUN DE METHYL-AMMONIUM ET D'ALUMINIUM ET LE SPECTRE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE

La ferroélectricité dans les aluns est expliquée par l'existence des liaisons par pont hydrogène associées aux octaèdre⁽⁶⁷⁾ formés par les six molécules d'eau autour de l'ion métallique trivalent. Ils subissent une transition vers un état polaire à cause de l'ordre des protons sur les liaison par pont hydrogène. A cause de ceci la transition ferroélectrique est du type ordre désordre.

L'apparition de la polarisation dans la phase ferroélectrique se fait en deux étapes:

- (1). Les dipôle sont créés par la déformation des groupes comme $[\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ etc.
- (11). L'orientation des dipôles par l'ordre des liaisons par pont hydrogène donne naissance à la polarisation spontanée.

Dans l'alun de méthylammonium et d'aluminium, il y a 8 groupes de $(\text{SO}_4)^{-2}$ et 4 octaèdres de $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ dans la maille primitive. Le site de symétrie du tétraèdre $(\text{SO}_4)^{-2}$ diminue de C_3 à C_1 dans la phase polaire.

Les études de l'alun de méthylammonium et d'aluminium dans l'infrarouge proche et en Raman par Krishnan et Coll.⁽³⁸⁾ ont montré que la fréquence (ν_1) du groupe $(\text{SO}_4)^{-2}$, les vibrations de valence des groupes CH_3 et H_2O à 988, 2991 et 3375 cm^{-1} respectivement et le mode de rotation plane de CH_3 à 940 cm^{-1} , deviennent plus intenses dans la phase polaire. Par ailleurs ils ont observé les vibrations de fréquences 500, 2750 et 3000 cm^{-1} qui n'existent pas dans le spectre à la température ambiante.

La Figure (VI-6). montre que quand la température diminue d'une valeur supérieure à la température de Curie, à une valeur inférieure, il y a modification des spectres de vibration en infrarouge lointain. Nous observons que les raies apparaissent à la température de Curie. L'intensité de toutes ces raies augmente avec la diminution de la température. Les mesures à la température de l'azote liquide et de l'hélium liquide montrent que non seulement l'intensité des raies augmente mais on observe plusieurs raies à très basse température, (Figure (VI-4)). Nous observons que les mesures à la température ordinaire et à 183K ne donnent aucune raie intense dans la région de 40 et 100 cm^{-1} . C'est - à dire toutes les raies sont observées dans la phase polaire ($< 170\text{K}$). Il est possible, comme on l'a vu pour le bromate de néodyme et le chlorure d'aluminium qu'à la température ordinaire, les raies soient très larges et qu'on n'observe qu'une absorption générale à

la place de raies séparées. A basse température les raies deviennent plus étroites et plus intenses, donc on observe des raies séparées. Par ailleurs à basse température la symétrie du cristal diminue, la structure cubique (groupe ponctuel T_h) devient orthorhombique (groupe ponctuel C_{2v}) et on attend un nombre encore plus grande de raies à cause de la diminution de symétrie. La région 40 cm^{-1} à 100 cm^{-1} , est petite pour l'interprétation de tous les modes de translation .

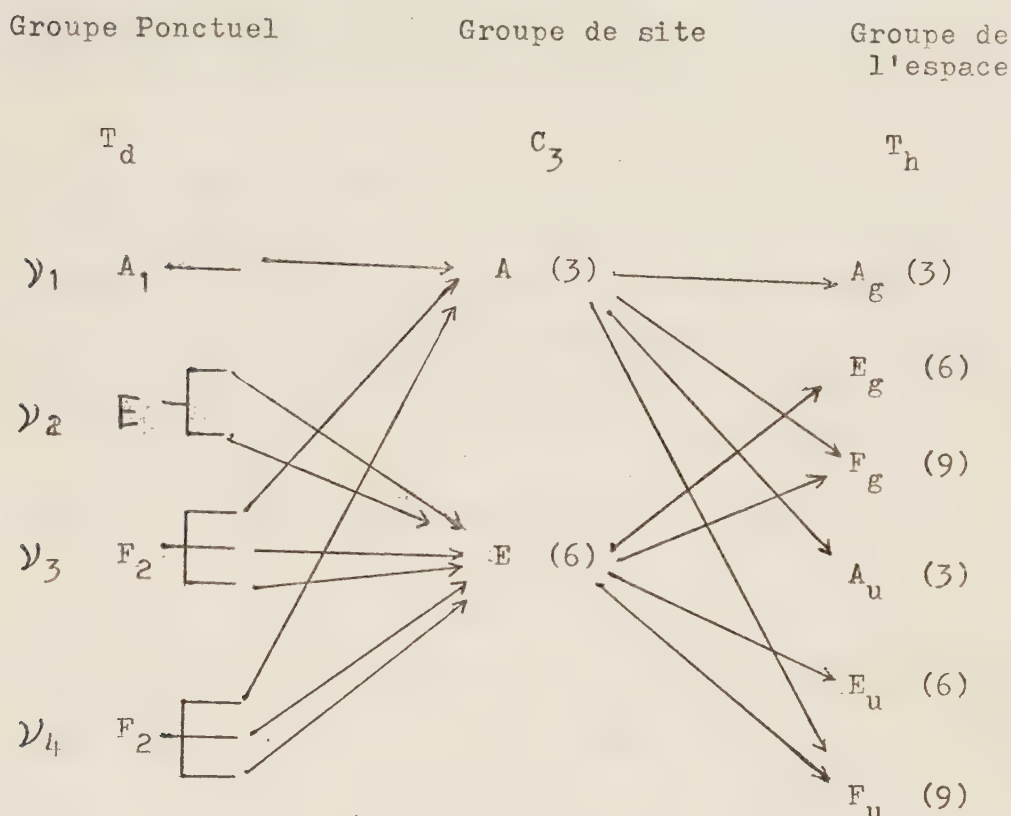
VI-4-11. DISCUSSION SUR LE SPECTRE DANS L'INFRAROUGE DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM ET D'ALUMINIUM

Nous attendons les vibrations de translation dans la région 40 à 100 cm^{-1} . L'analyse de la symétrie donnée dans la Section VI-4-2., montre qu'il y a 150 modes de translation possibles appartenant aux représentations irréductibles A_1 , B_1 et B_2 qui sont actifs en infrarouge. A la température de l'hélium liquide (10K), nous observons 14 raies entre 50 et 100 cm^{-1} (Figure (VI-4).), et une raie à $38,5\text{ cm}^{-1}$ (Figure (VI-5).). Nous attendons tous les modes de translation dans la région 5 à 350 cm^{-1} . Il est possible que quelques modes de vibration aient la même fréquence ou des fréquence très voisines. Par ailleurs il est possible que quelques raies soient faibles et difficiles à observer dans l'infrarouge lointain.

Pour avoir une idée du champ cristallin, nous allons faire l'analyse de l'ion sulfate (SO_4)⁻⁻ dans son site de symétrie. Si le champ cristallin est intense, les vibrations fondamentales de ce groupement se décomposent à cause de l'effet du champ statique et à cause du champ de corrélation.

Le groupe ponctuel de l'ion (SO_4)⁻⁻ est T_d , le site de symétrie est C_3 dans le groupe d'espace T_h .

Le diagramme de corrélation pour les modes fondamentaux est le suivant:



Dans le groupe d'espace T_h , les représentations irréductibles A_g , E_g et F_g sont actives en Raman. Les représentations irréductibles A_u , E_u , F_u et E_g sont inactives en infrarouge. La seule représentation irréductible F_u est active en infrarouge. Ainsi les modes actifs en Raman sont $3A_g$, $6E_g$ et $9F_g$ et les modes actifs en infrarouge sont $9F_u$.

Les vibrations ν_1 (A_1) et ν_2 (E) qui sont inactives dans l'ion sulfate (SO_4) libre deviennent actives dans le cristal. Le spectre de vibration dans l'infrarouge proche étudié par Krishnan et Coll⁽³⁴⁾ montre la faible intensité des vibrations ν_1 et ν_2 dont les fréquences sont 990 et 460 cm^{-1} respectivement. Ceci indique que l'effet du champ statique est faible. Puisque les raies ne se décomposent pas, nous

supposons que l'effet du champ de corrélation est très faible. Dans une maille primitive du MASD il y a 8 ions sulfate (SO_4^{--}), donc 72 modes de vibration sont possible dans la représentation irréductible F_u . Mais Krishnan et Coll. ont observés 7 de fréquences, 990 cm^{-1} (ν_1) ; 460 cm^{-1} (ν_2) ; 1080 , 1100 , 1116 cm^{-1} (ν_3) et 990 cm^{-1} (ν_4).

Nous pouvons appliquer le même raisonnement pour les vibrations des modes de translation. Il-y-a 4 octaèdre $\text{Al}(\text{H}_2\text{O})_6^{+3}$ dans une maille primitive de l'alun de méthylammonium et d'aluminium. Ils sont situés dans le site de symétrie C_{3v} . Le dénombrement de modes de vibrations externes est donné par la tableau (3).

Tableau(3). MODES DE VIBRATIONS EXTERNES DANS UNE
OCTAEDRE

O_h	E	$8C_3$	$3C_2$	$6C_4$	$6C'_2$	I	$8S_6$	$3\sigma_h$	$6S_4$	$6\sigma_d$
A_{1g}	1	1	1	1	1	1	1	1	1	1
A_{2g}	1	1	1	-1	-1	1	1	1	-1	-1
E_g	2	-1	2	0	0	2	-1	2	0	0
F_{1g}	3	0	-1	1	-1	3	0	-1	1	-1
F_{2g}	3	0	-1	-1	1	3	0	-1	-1	1
A_{1u}	1	1	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1
A_{2u}	1	1	1	-1	-1	-1	-1	-1	1	1
E_u	2	-1	2	0	0	-2	1	-2	0	0
F_{1u}	3	0	-1	1	-1	-3	0	1	-1	1
F_{2u}	3	0	-1	-1	1	-3	0	1	1	-1

O_h	T'	R'	IR	R
A_{1g}	1	0	f	a
A_{2g}	0	0	f	f
E_g	1	0	f	a
F_{1g}	1	2	f	f
F_{2g}	1	1	f	a
A_{1u}	0	1	f	f
A_{2u}	0	0	f	f
E_u	0	1	f	f
F_{1u}	2	1	a	f
F_{2u}	1	1	f	f

où

T' = Nombre de modes de translation,

R' = Nombre de modes de libration,

IR = Activité en infrarouge,

R = Activité en Raman,

a = Actif,

f = Interdit.

Nous observons qu'il-y-a 2 modes de translation dans la représentation ~~F_{1u}~~ irréductible F_{1u} qui ~~est~~ sont actifs en infrarouge. Il y a quatre tels ~~xxxx~~ octaèdres dans une maille primitive qui sont situés à la symétrie C_{3v} dans le groupe C_{2v} . Les modes de

vibrations de l'octaèdre sont représentés par la Figure (VI-7).

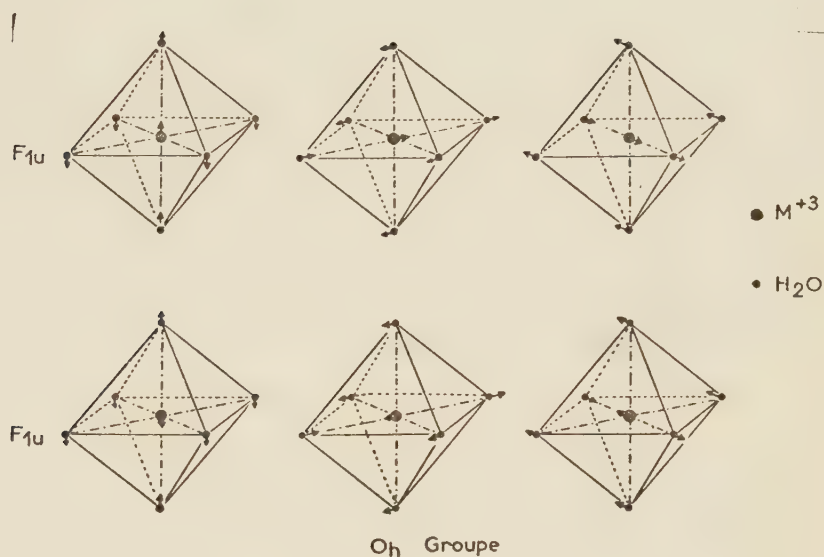


Figure (VI-7). Les modes de vibrations de l'octaèdre qui sont actifs en infrarouge.

Il est possible que la dégénérescence des modes $2F_{1u}$ qui sont triplement dégénérés puisse être levée dans le cristal comme la dégénérescence du mode ν_3 (F_2) de l'ion $(SO_4)^{-2}$ est levée en infrarouge proche où l'on observe 3 raies à 1080, 1100 et 1116 cm^{-1} .

Les modes de translation calculés par considération des groupements Al^{+3} ; $(SO_4)^{-2}$; CH_3^{+1} ; NH_3^{+1} et H_2O séparément est de 150 mais nous n'observons que 15 raies seulement entre 20 et 100 cm^{-1} à la température de l'hélium liquide, nous concluons que l'intensité de vibration entre quelque groupement

est faible. Nous pouvons suivre les approximations suivantes pour calculer les modes de translation:

Considérons que le réseau cristallin est composé par des groupements Al^{+3} ; $(SO_4)^{-2}$ et $(CH_3NH_3)^{+1}$. Le dénombrement des modes de translation montre qu'il-y-a 11 vibrations dans la représentation irréductible A_1 , 11 vibrations dans la représentation irréductible B_1 et 11 vibrations dans la représentation irréductible B_2 .

Il est possible que quelques vibrations aient la même fréquence dans différentes représentations irréductibles.

Nous attendons pour conclure d'avoir discuté des spectres de l'alun correspondant au chrome, hydraté et deutérié. Toutefois nous pouvons déjà prévoir que ces 33 vibrations ioniques actives en infrarouge vont donner des bandes d'absorption d'une intensité considérable. Il est possible qu'elles soient situées à des fréquences supérieures à 80 cm^{-1} . La région $10 - 80\text{ cm}^{-1}$ que nous avons étudiée ne comporte pas de bande d'intensité considérable. Nous serons déjà portés à penser qu'elles sont dûes aux vibrations de translation des molécules d'eau. L'effet isotopique observé après deutériation est un argument. La substitution du chrome à l'aluminium est possible dans les aluns. L'augmentation de masse du cation est importante (52 g. au lieu de 27g.). Si le spectre d'absorption entre 10 et 80 cm^{-1} n'est pas sensiblement modifié, nous aurons un nouvel argument en faveur de notre hypothèse.

VI-5. ALUN DE METHYLAMMONIUM ET DE CHROME

L'alun de méthylammonium et de chrome $\text{CH}_3\text{NH}_3 \text{ Cr } (\text{SO}_4)_2 : 12 \text{ H}_2\text{O}$ possède la structure cubique à la température ambiante, la groupe d'espace est $\text{Pa}\bar{3}$. le coté de la maille primitive du cube $a_0 = 12,516 \text{ \AA}$. Il appartient à la forme β ⁽⁶⁸⁾. Il y a quatre unités formulaire dans une maille primitive. L'arrangement des atomes est le même que dans l'alun de méthylammonium et d'aluminium. Six molécules d'eau forment un octaèdre autour de l'ion chrome. Les six autres molécules d'eau lient le tétraèdre $(\text{SO}_4)^{-2}$, l'octaèdre $[\text{Cr}(\text{H}_2\text{O})_6]^{+3}$ et l'ion monovalent $(\text{CH}_3\text{NH}_3)^{+1}$.

La structure à basse température n'est pas connue. Cet alun présente des propriétés ferroélectrique au dessous de la température 164K ⁽⁶³⁾.

VI-5-1. SPECTRE DE VIBRATION DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM ET DE CHROME DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN

Le spectre d'absorption de l'alun de méthylammonium et de chrome est représenté par la Figure (VI-8). Les mesures ont été faites de 40 à 100 cm^{-1} par interférométrie de Fourier ⁽⁶⁾. La Figure (VI-8) montre la variation du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence.

A la température ambiante, le cristal est transparent entre 40 et 50 cm^{-1} et ensuite, le coefficient d'absorption augmente avec la fréquence.

A la température de l'azote liquide, la valeur moyenne de l'absorption diminue et on observe sept maximums d'absorption dans cette région. Les fréquences des

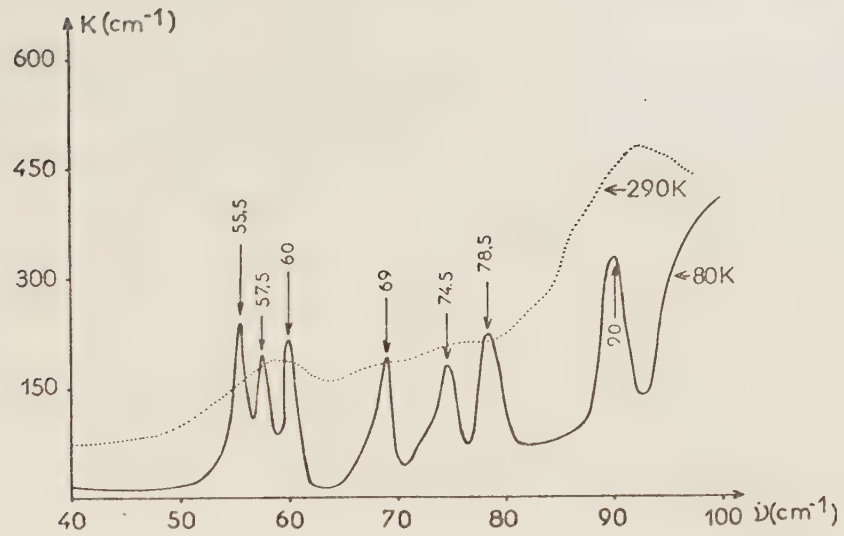


Figure (VI-8). Coefficient d'absorption de l'alun de méthylammonium et de chrome à 80K et 290K. $d\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$.

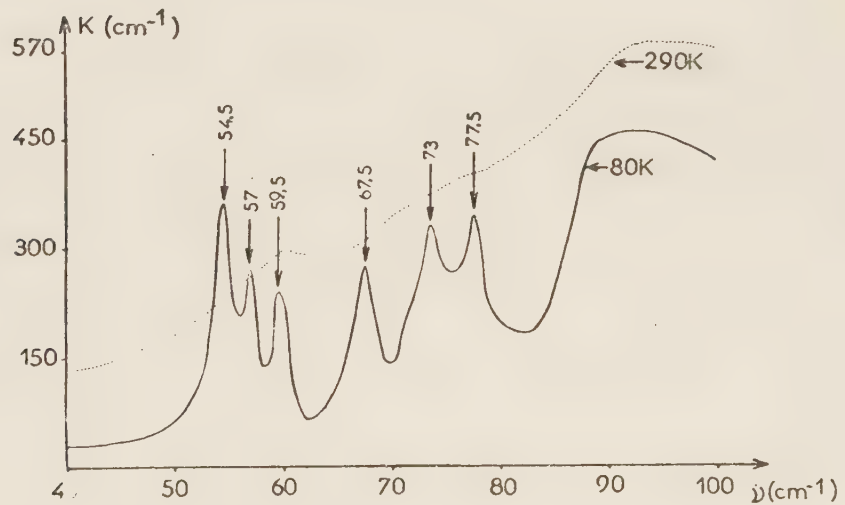


Figure (VI-9). Coefficient d'absorption de l'alun de méthylammonium deutérié et de chrome à 80K et 290K. $d\tilde{\nu} = 2 \text{ cm}^{-1}$.

raies observées sont les suivantes:

55,5 ; 57,5 ; 60 ; 69 ; 74,5 ; 78,5 et 90 cm^{-1} .

Nous observons que les bandes d'absorption vers 67 et 73 cm^{-1} sont assymétrique. Nous pensons que des mesures à la température de l'hélium liquide, peuvent résoudre ces bandes en plusieurs composantes, comme nous l'avons observé dans les spectres de l'alun de méthylammonium et d'aluminium (Figure (VI-4)).

VI-5-2. SPECTRE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM ET DE CHROME DEUTERIÉ

La Figure (VI-9) représente le spectre de l'alun de méthylammonium et de chrome deutérié. Les mesures ont été faites de 40 à 100 cm^{-1} , à la température ordinaire et à celle de l'azote liquide. La Figure (VI-9) montre la variation du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence.

Nous retrouvons des résultats analogues à ceux que nous avons obtenus pour le cristal hydraté. Nous n'avons observé aucune raie à la température ambiante et la valeur moyenne de l'absorption est plus grande à 290K qu'à 80K. A 80K , nous observons six raies de fréquence suivantes:

54,5 ; 57 ; 59,5 ; 67,5 ; 73,5 ; 77,5 cm^{-1} .

Le spectre est le même que celui de l'échantillon hydraté mais il y a un léger décalage vers les basses fréquences pour toute les raies.

Le spectre de l'alun de méthylammonium et de chrome deutérié présente des bandes assymétriques vers les fréquences 65 cm^{-1} et 71 cm^{-1} .

Nous avons comparé les fréquences de différentes raies dans les échantillons hydraté et deutérié de l'alun de méthylammonium et de chrome dans le tableau (4).

Tableau (4). FREQUENCE DES MAXIMUM D'ABSORPTION DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM ET DE CHROME HYDRATE ET DEUTERIE EN INFRAROUGE LOINTAIN

Fréquences de l'alun hydraté à 80K (cm^{-1})	Fréquences de l'alun deutérié à 80K (cm^{-1})	Rapport des Fréquences
55,5	54,5	0,98
57,5	57	0,99
60	59,5	0,99
69	67,5	0,98
74,5	73	0,98
78,5	77,5	0,98
90	?	

Nous avons comparé les fréquences de différentes raies dans l'alun de méthylammonium et d'aluminium hydraté et dans l'alun de méthylammonium et de chrome hydraté dans le tableau (5).

Tableau (5). FREQUENCES D'ABSORPTION DE L'ALUN DE METHYL-AMMONIUM ET D'ALUMINIUM ET DE L'ALUN DE METHYLAMMONIUM ET DE CHROME A 80K

Fréquences d'absorption dans l'alun de méthylammonium et d'aluminium à 80K (cm^{-1})	Fréquences d'absorption dans l'alun de méthylammonium et de chrome à 80K (cm^{-1})	Rapport des Fréquences
58	55,5	0,95
59	57,5	0,97
62,5	60	0,96
72	69	0,96
79	73	0,925
80,5	74,5	0,925
87	78,5	0,9
92	?	
95	90	

Or $Al = 27$ g. et $Cr = 52$ g. et nous observons qu'il y a une bonne correspondance entre les deux spectres.

VI-5-3. CONCLUSIONS

Le spectre d'absorption des aluns de méthylammonium étudiée entre 30 et 100 cm^{-1} présente une région d'absorption assez forte (K peut atteindre 450 Nepers/cm). Les bandes se déplacent légèrement par deutériation. La substitution du chrome ($M = 52$ g.) à l'aluminium ($M = 27$ g.) ne produit pas des modifications considérables du spectre dans cette région. Nous sommes conduits à penser que les groupements ioniques du cristal forment un ensemble rigide grâce à la force des liaisons ioniques beaucoup plus fortes que les forces de coordinence ou de pont hydrogène. Cet ensemble rigide présente des fréquences propres dont 33 sont actives en infrarouge. Le caractère ionique de ces vibrations doit conduire à des bandes d'absorption très intenses ($K \gg 450$ Nepers par cm.) qui ne semblent pas situées dans la région étudiée. Au contraire les molécules d'eau, surtout celles liées aux ions Al^{+3} par des forces de coordinence doivent participer pleinement à des vibrations de translation situées dans la région étudiées.

L'ensemble ionique considéré précédemment ~~est~~ doit vibrer comme une masse rigide unique. Il en résulte que ces déplacements sont pratiquement négligeables au cours de la vibration, et que seules les molécules d'eau subissent des vibrations de translation. L'effet de la deutériation sera sensible quoiqu'inférieur

à la limite théorique possible $\sqrt{(18/20)} \approx 0,9$; le
remplacement de l'aluminium par ^{le}chrome ne produira pas
d'effet considérable.

VI-6. ALUN D'AMMONIUM ET DE CHROME

L'alun d'ammonium et de chrome cristallise à la température ordinaire dans la structure cubique, le groupe d'espace est P_{a3} . La maille primitive contient quatre unités formulaires $NH_4 Cr (SO_4)_2 \cdot 12 H_2O$. Il appartient à la structure α (68). La dimension de la maille primitive est $a_0 = 12,274 \text{ \AA}$. L'alun d'ammonium et de chrome est isomorphe de l'alun de potassium. Six molécules d'eau forment un octaèdre autour de l'ion chrome. Six autres molécules d'eau forment un octaèdre autour l'ion ammonium. Les atomes d'oxygène forment un tétraèdre autour de l'ion soufre. Les différents groupes sont liés par des liaisons par pont hydrogène. Il y a deux types de liaison par pont hydrogène : une avec $O-H \cdots O$ et l'autre avec $N-H \cdots O$.

La structure de l'alun d'ammonium et de chrome à basse température n'est pas connue. Il présente des propriétés ferroélectriques (63) en dessous de 85K.

VI-6-1. SPECTRE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN DE L'ALUN D'AMMONIUM ET DE CHROME

La Figure (VI-10). représente le spectre d'absorption de l'alun d'ammonium et de chrome. Les mesures ont été faites de 20 à 100 cm^{-1} à la température ordinaire et à celle de l'azote liquide. La Figure (VI-10) représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence.

A la température ambiante le coefficient d'absorption est faible entre 20 et 50 cm^{-1} . Nous

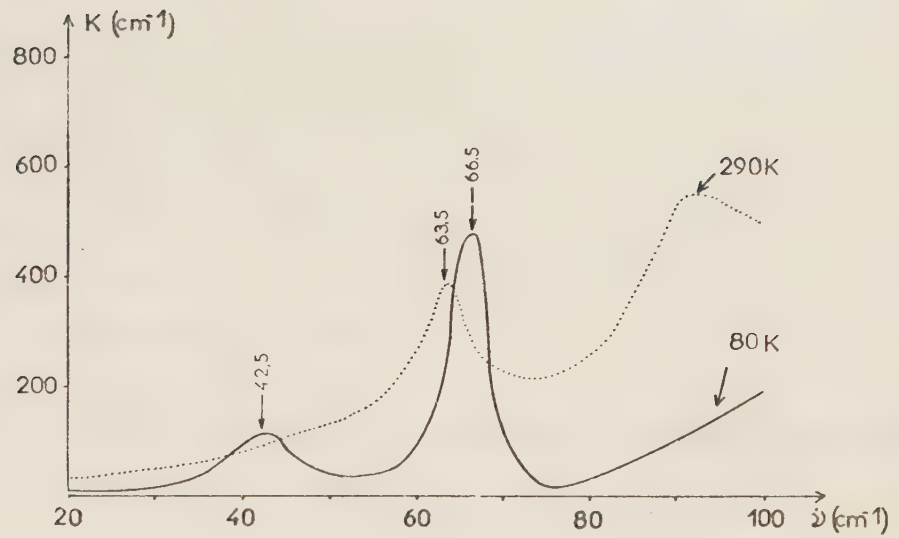


Figure (VI-10). Coefficient d'absorption de l'alun d'ammonium et de chrome à 80K et 290K. $d\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$.

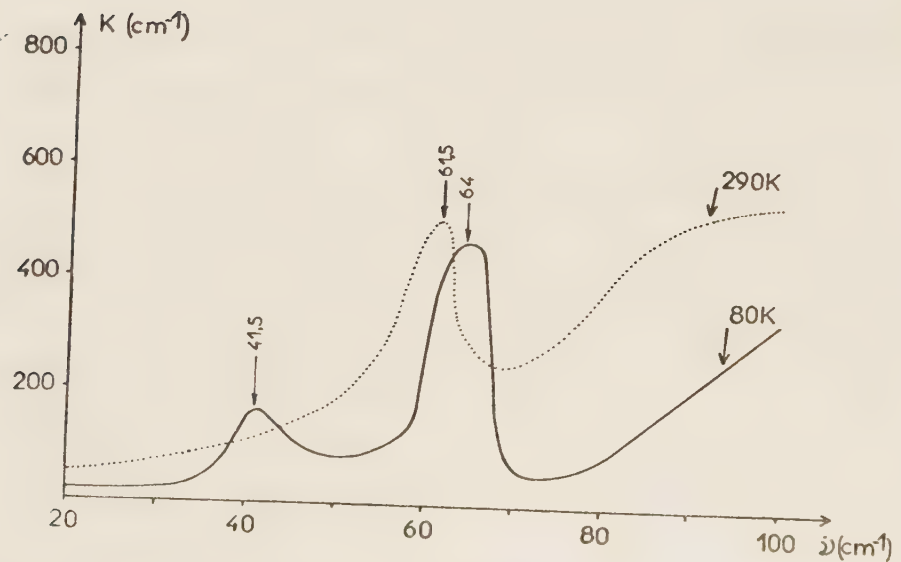


Figure (VI-11). Coefficient d'absorption de l'alun d'ammonium et de chrome deutérié à 80K et 290K .

$d\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$

observons une raie large vers $63,5 \text{ cm}^{-1}$. Le coefficient d'absorption augmente entre 80 et 100 cm^{-1} mais nous n'observons aucune structure.

A la température de l'azote liquide, nous observons une raie de fréquence $42,5 \text{ cm}^{-1}$ et une autre de fréquence $66,5 \text{ cm}^{-1}$. La raie à $66,5 \text{ cm}^{-1}$ est intense et la raie à $42,5 \text{ cm}^{-1}$ est large et faible. Il semble que la raie à $63,5 \text{ cm}^{-1}$, à la température ordinaire, se déplace vers les hautes fréquences à $66,5 \text{ cm}^{-1}$ à basse température.

VI-6-2. SPECTRE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN
DE L'ALUN D'AMMONIUM ET DE CHROME DEUTERIE

La Figure (VI-11). représente le spectre de l'alun d'ammonium et de chrome deutérié pour la région 20 à 100 cm^{-1} . La Figure (VI-11) représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence pour la température ordinaire et celle de l'azote liquide.

A la température ambiante, nous observons une raie large de fréquence $61,5 \text{ cm}^{-1}$.

A la température de l'azote liquide, nous observons deux raies de fréquence $41,5 \text{ cm}^{-1}$ et 64 cm^{-1} . La raie à 64 cm^{-1} est intense. Il semble que la raie de fréquence $61,5 \text{ cm}^{-1}$ à la température ordinaire se déplace vers les hautes fréquences à 64 cm^{-1} à basse température.

Nous avons comparé les fréquences de différentes raies dans les échantillon hydraté et deutérié de l'alun d'ammonium et de chrome dans le tableau (6).

Tableau (6). FREQUENCES DES MAXIMUM D'ABSORPTION DE L'ALUN D'AMMONIUM ET DE CHROME HYDRATE ET DEUTERIE EN INFRAROUGE LOINTAIN

Fréquences d'alun hydraté à 80K(cm^{-1})	Fréquences d'alun deutérié à 80K (cm^{-1})	Rapport des fréquences
42,5	41,5	0,97
66,5	64	0,96

VI-7. ALUN D'AMMONIUM ET DE FER

L'alun d'ammonium et de fer cristallise à la température ordinaire dans la structure cubique, le groupe d'espace est P_{a3} . La maille primitive contient quatre unités formulaire $NH_4 Fe (SO_4) : 12 H_2O$. La dimension de la maille primitive est $a_0 = 12,322 \text{ \AA}$. Il appartient⁽⁶⁸⁾ à la structure α .

Six molécules d'eau forment un octaèdre autour de l'ion métallique trivalent Fe^{+3} . Les six autres molécules d'eau forment aussi un octaèdre autour de l'ion ammonium $(NH_4)^{+1}$.

La structure de l'alun d'ammonium et de fer à basse température n'est pas connue. Il présente les propriétés ferroélectriques⁽⁶³⁾ en dessous de 88K.

VI-7-1. SPECTRE DE VIBRATION DANS L'INFRAROUGE LOINTAIN DE L'ALUN D'AMMONIUM ET DE FER

La Figure (VI-12) représente le spectre d'absorption de l'alun d'ammonium et de fer dans l'infrarouge lointain. Les mesures ont été faites entre 20 et 100 cm^{-1} à la température ordinaire et à celle de l'azote liquide. La Figure (VI-12) représente la variation du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence.

A la température ordinaire nous observons une raie à 61 cm^{-1} . La valeur moyenne du coefficient d'absorption est plus grande à 290K qu'à 80K.

A la température de l'azote liquide, nous observons quatre raies de fréquences 41, 64,5 77 et 84 cm^{-1} . La raie à $41,5 \text{ cm}^{-1}$ est large et faible.

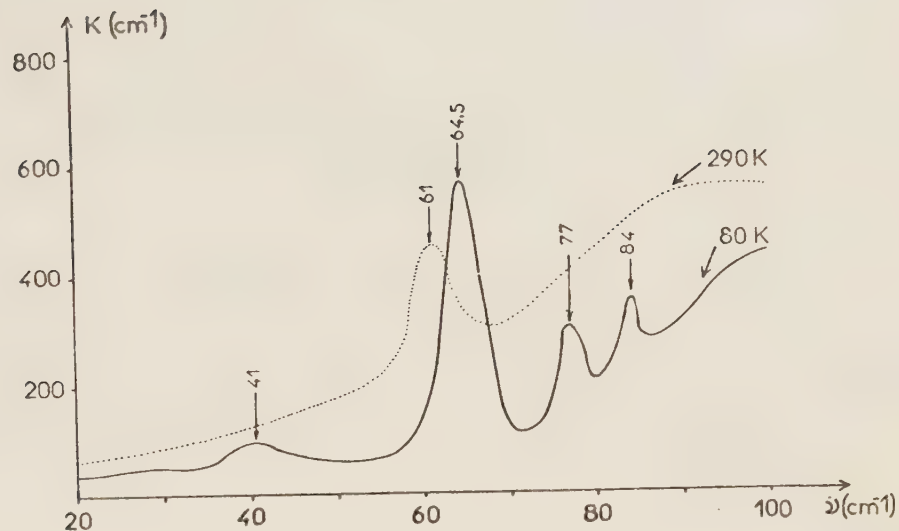


Figure (VI-12). Coefficient d'absorption de l'alun d'ammonium et de fer à 80K et 290K. $d\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$.

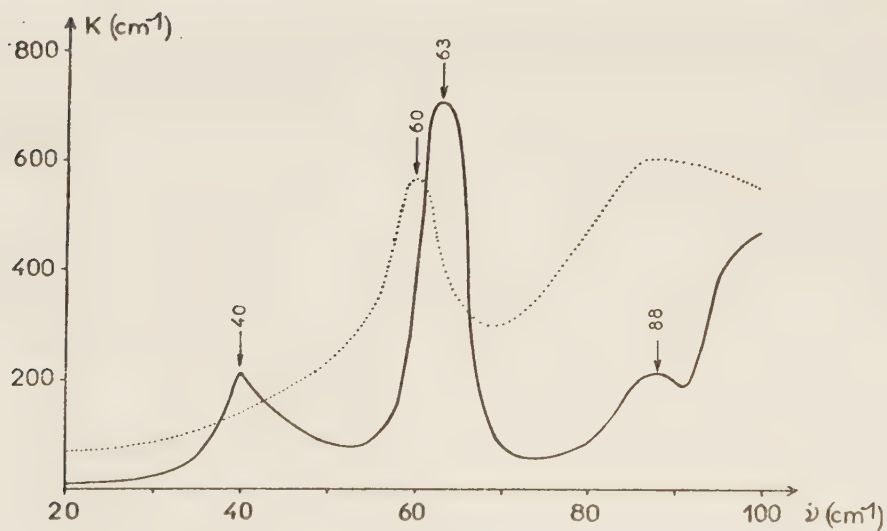


Figure (VI-13). Coefficient d'absorption de l'alun d'ammonium et de fer à deutérié à 80K et 290K. $d\nu = 2 \text{ cm}^{-1}$.

La raie à $64,5 \text{ cm}^{-1}$ est intense. Il semble que la raie à $61,5 \text{ cm}^{-1}$ à la température ambiante se déplace vers les hautes fréquences à 64 cm^{-1} à la température de l'azote liquide.

VI-7-2. SPECTRE DE VIBRATION DE L'ALUN D'AMMONIUM ET DE
FER DEUTERIE

La Figure (VI-13) représente le spectre de l'alun d'ammonium et de fer deutérié dans l'infrarouge lointain. Nous avons tracé la variation du coefficient d'absorption en fonction de la fréquence à la température ambiante et à celle de l'azote liquide.

A la température ambiante nous observons une raie de fréquence 60 cm^{-1} .

A la température de l'azote liquide nous observons trois raies de fréquences 40 , 63 et 88 cm^{-1} . Les raies de fréquence 40 et 88 cm^{-1} sont large et faibles et la raie de fréquence 63 cm^{-1} est intense.

Nous avons comparé les fréquences de différentes raies dans les échantillons hydraté et deutérié de l'alun d'ammonium et de fer dans le tableau (7).

Tableau (7). FREQUENCES DES MAXIMUMS D'ABSORPTION DE L'ALUN
D'AMMONIUM ET DE FER HYDRATE ET DEUTERIE
EN INFRAROUGE LOINTAIN

Fréquences de l'alun hydraté à 80K (cm^{-1})	Fréquences de l'alun deutérié à 80K (cm^{-1})	Rapport des fréquences
41	40	0,97
64,5	63	0,97
77	?	
84	?	
?	88	

VI-7-3. CONCLUSIONS

Pour les alun d'ammonium, il semble que nous arrivions aux mêmes conclusions que pour les aluns de méthylammonium. La région comprise entre 20 et 100 cm^{-1} est une région d'absorption moyenne ($K_{\text{max}} = 600 \text{ cm}^{-1}$)

pour les aluns de chrome ou de fer. Là encore, même à 80K le spectre est à peine résolu du fait du nombre des composantes très rapprochées que l'on attend. ~~Le~~ L'effet de la deutériation est sensible, un peu inférieur au rapport isotopique $\sqrt{(18/20)} = 0,9$ que l'on attend pour des vibrations de translation aux quelles ~~se~~ les molécules d'eau seules participeraient. Le remplacement du chrome ($M = 52$ g.) par le fer ($M = 56$ g.) ne produit pas de changement notable. Il faudrait étudier l'alun d'aluminium ($M = 27$ g.) Il est probable que dans la région étudiée se situent des vibrations de translation du réseau où pratiquement seules vibrent les molécules d'eau. Tous les groupements ioniques semblent constituer ^{un} ensemble rigide qui se déplace en bloc, de façon insignifiante, dans les vibrations de translation de basse fréquence.

CHAPITRE VIICHLORURE DE BARYUM HYDRATE ET DEUTERIEVII-1. STRUCTURE ET ANALYSE DU GROUPE FACTEUR

Le chlorure de baryum hydraté cristallise dans le système monoclinique, le groupe d'espace est C_{2h}^5 . La maille primitive contient quatre unités formulaires $BaCl_2 \cdot 2H_2O$. Le chlorure de baryum deutérié possède une structure isomorphe. Le groupe ponctuel isomorphe du groupe d'espace C_{2h}^5 est C_{2h} .

Il y a des groupes monoatomiques comme Ba^{+2} , Cl^{-1} et polyatomiques comme H_2O .

La maille contient 36 atomes et il existe 105 vibrations fondamentales. Les vibrations externes sont dues aux mouvements des groupes monoatomiques et polyatomiques les uns par rapport aux autres. Les molécules d'eau créent les vibrations internes.

L'analyse du groupe facteur est donnée par le tableau (1). Le tableau (1) donne le nombre de degrés de liberté (N), le nombre de translations de la maille (T), le nombre de modes de translation (T'), le nombre de modes de libration (R'), le nombre de vibrations internes des molécules d'eau (n), et l'activité en infrarouge (IR) et en Raman (R).

Tableau (1). ANALYSE DU GROUPE FACTEUR DU CHLORURE DE
BARYUM HYDRATE

C_{2h}	E	C_2	I	σ_h	N	T	T'	R'	n	IR	R
A_g	1	1	1	1	27	0	15	6	6	f	a
B_g	1	-1	1	-1	27	0	15	6	6	f	a
A_u	1	1	-1	-1	27	1	14	6	6	a	f
B_u	1	-1	-1	1	27	2	13	6	6	a	f

VII-2. CONCLUSION DE L'ANALYSE DU GROUPE FACTEUR

(1). Il y a 12 vibrations internes dans les représentations irréductibles A_u et B_u qui sont actives en infrarouge.

(2). Il y a 12 vibrations internes dans les représentations irréductibles A_g et B_g qui sont actives en Raman.

(3). Il y a 12 modes de libration dans les représentations irréductibles A_u et B_u qui sont actifs en infrarouge.

(4). Il y a 12 modes de libration dans les représentations irréductibles A_g et B_g qui sont actifs en Raman.

(5). Il y a 27 modes de translation dans les représentations irréductible A_u et B_u qui sont actifs en infrarouge.

(6). Il y a 30 modes de translation dans les représentations irréductibles A_g et B_g qui sont actifs en Raman.

VII-3. LES FREQUENCES CALCULEES ET OBSERVEES

Hadni et Coll.⁽³⁷⁾ et Fukushima et Coll.⁽³⁹⁾ ont étudié le chlorure de baryum hydraté et deutérié. Fukushima et Coll. ont calculés les fréquences actives en infrarouge par l'analyse des coordonnées normales. Le tableau (2). donne les fréquences calculées et observées par différents auteurs.

Tableau (2). LES FREQUENCES DU CHLORURE DE BARYUM HYDRATE
CALCULEES⁽³⁹⁾ ET OBSERVEES PAR DIFFERENTS
AUTEURS

Fréquences calculées (cm^{-1})		Fréquences observées (cm^{-1})		
A_u	B_u	Hadni et Coll. ⁽³⁷⁾	Fukushima et Coll. ⁽³⁹⁾	Miller et Wilkinson ⁽⁴⁰⁾
<u>Modes de translation</u>				
....	48	50,5		
62				
....	67			
70				
78			76 (w)	
....	84	84	82	

Fréquences calculées (cm ⁻¹)		Fréquences observées (cm ⁻¹)		
A _u	B _u	Hadni et Coll. ⁽³⁷⁾	Fukushima et Coll. ⁽³⁹⁾	Miller et Wilkinson ⁽⁴⁰⁾
Modes de translation				
.....	90,0			
96		98,0	96	
106		109	108	
.....	112			
124			120 (w)	
129				
.....	130	131,5	130	
137	137		140 (w)	
.....	163			
153		154	155	
168				
.....	173		180	
.....	187	185	187	
.....	203	204	204	
212				
224				
232				
235		234	234	
.....	256			
.....	261			

Fréquences calculées (cm^{-1})		Fréquences observées (cm^{-1})		
A_u	B_u	Hadni et Coll. ⁽³⁷⁾	Fukushima et Coll. ⁽³⁹⁾	Miller et Wilkinson ⁽⁴⁰⁾

Modes de librationH₂O libration plane

328				
....	334		330 (w)	
398				
....	401	419	405	

H₂O balancement et torsion

516	516	481	525	
557	557		555	
688	688	604	684	
725	725		710	700

H₂O VIBRATIONS INTERNESH₂O Cisaillement (ν_2)

1607	1607	1355	1603	1615
1638	1638	1630	1639	1645

H₂O Valence (ν_1)

3210	3210		3200	
3211	3211			

H₂O Valence (ν_3)

3282	3282	3125	3300	3370
3291	3291			

VII-4. DISCUSSION

Dans les ²⁷_Λ modes de translation donnés par l'analyse du groupe facteur, la fréquence à 137 cm^{-1} (calculé par l'analyse des coordonnées normales⁽³⁹⁾) est la même dans les représentations irréductibles A_u et B_u . Donc nous attendons 26 fréquences de translation. Hadni et Coll.⁽³⁷⁾ ont observé 9 fréquences de translation où seules les molécules d'eau se déplacent sensiblement. Fukushima et Coll.⁽³⁹⁾ ont observé 12 fréquences. Les fréquences 76, 120, 140 et 180 cm^{-1} , observées par Fukushima et Coll., sont faibles.

Dans les 12 modes de libration prévus par l'analyse du groupe facteur, les fréquences 725, 688, 557 et 516 cm^{-1} ont la même valeur dans les représentations irréductibles A_u et B_u comme cela est calculé par l'analyse des coordonnées normales⁽³⁹⁾. Donc nous attendons 8 fréquences de libration. Hadni et Coll. ont observé trois fréquences 419, 481 et 604 cm^{-1} et montré par le déplacement isotopique qu'il s'agissent de libration des molécules d'eau. Fukushima et Coll. ont observé six fréquences 330, 405, 525, 555, 684 et 710 cm^{-1} .

Les fréquences du cristal deutérié sont plus basses que celles du cristal hydraté.

Le déplacement de certaines fréquences de translation vers les basses fréquences dans le cristal deutérié, est faible, mais permet de dire que ces fréquences mettent en jeu probablement les molécules d'eau. Au contraire les 12 ions Ba^{+2} et Cl^{-1} de la maille participent

à 33 vibrations normales de translation dont 15 sont actives en infrarouge.

Considérons le réseau cristallin composé par les ions Ba^{+2} et Cl^{-1} . Le dénombrement des modes de vibration montre qu'il y a 8 modes de translation dans la représentation irréductible A_u et 7 modes de translation dans la représentation irréductible B_u qui sont actifs en infrarouge.

Les bandes d'absorption correspondantes sont plus intenses que les précédentes et ne se déplacent pas lorsqu'on passe du chlorure de Baryum hydraté au chlorure de baryum deutérié.

BIBLIOGRAPHIE

- (1). A. HADNI
Contribution à l'étude théorique et expérimentale
de l'infrarouge lointain
Thèse, Masson et Cie éditeurs (1956) ; Ann. Phys.
13 série 1 , 234 (1956).
- (2). A. HADNI
Rôle du récepteur dans la détermination des éléments
d'un spectromètre à réseau, application à l'infrarouge
lointain (20 microns 1000 microns)
Ann. Phys. 13 , série 1, 765 (1956).
- (3). P. POINSOT, X. GERBAUX, P. STRIMER et A. HADNI
Spectromètre à réseau pour l'infrarouge lointain,
étude du titanate de baryum, du quartz et de l'eau
liquide.
Comptes Rendus 233 , 2049 (1961).
- (4). A. HADNI
L'élargissement actuel du domaine des applications
de l'infrarouge lointain
Ann. Phys. 2 , 9 (1964).
- (5). A. HADNI, C. BOUSTER, E. DECAMPS, J. M. MUNIER
et P. POINSOT
Spectres d'absorption de quelques composés minéraux
et organiques dans l'infrarouge lointain (50 -
1000 microns)
Colloque de Lyon (1961) - Publication du G.A.M.S.
Muray Print Ed., Paris 3 , 11 (1962).
- (6). B. WYNCKE, A. HADNI et X. GERBAUX
Spectres infrarouge lointain de monocristaux organi-
ques monocliniques à température ambiante et à tem-
pérature de l'azote liquide.
J. Phys. 31 , 893 (1970).

- (7). M. M. PRADHAN, X. GERBAUX, A. HADNI et G. CHANIN
Narrow band metallic grid filters for the very
far infrared.
Infrared Physics, sous presse.
- (8). F. BREHAT et A. HADNI
Spectre d'absorption de la thiourée dans l'infrarouge lointain pour les phase para- et ferroélectriques.
Le Journal de Physique, Tome 32, 759 (1971)
- (9). M. M. PRADHAN
Multigrid interference filters for the far infrared region.
Infrared Physics, 11, 241 (1971).
- (10). M. M. PRADHAN
Reciprocal grids as low pass transmission filters for the far infrared region.
Infrared Physics, 10, 199 (1970).
- (11). K. F. RENK et L. GENZEL
Interference filters and Fabry-Perot interferometer for the far infrared.
Applied Optics, 1 , 643 (1962).
- (12). A. MITSUISHI, Y. OTSUKA, S. FUJITA et H. YOSHINAGA
Metal mesh filters in the far infrared.
Japanese J. Appl. Phys. 2 , 574 (1963).
- (13). R. ULRICH, K. F. RENK et L. GENZEL
I E E E, Trans. MTT - 11, 363 (1963).
- (14). R. ULRICH
Applied Optics, 7 , 1987 (1968).

- (15). R. ULRICH
Far infrared properties of metallic mesh and its
complementary structure.
Infrared Physics, 7, 37 (1967)
Infrared Physics, 7, 65 (1967)
- (16). G. CHANIN
Metallic grid filters
- (17). S.P. VARMA and K. D. MÖLLER
Far infrared interference filters.
Applied Optics, 8 , 1663 (1969), 8 , 215 (1969).
- (18). K. SAKAI, T. FUKUI, Y. TSUNAWAKI & H. YOSHINAGA
Metallic mesh band pass filters and Fabry-Perot
interferometer for the far infrared.
Japanese J. of Appl. Phys., 8, 1046 (1969).
- (19). R. J. BELL and H. V. ROMERO

Applied Optics, 9 , 2341 (1970)
- (20). R. J. BELL, H. V. ROMERO and J. M. BLEA

Applied Optics, 9 , 2350 (1970).
- (21). A. HADNI and R. THOMAS
Calculateur analogique pour spectroscopie à trans-
formation de Fourier dans l'infrarouge lointain.
Optics Communication 1 , 9 (1969).
- (22). B. D. SAKSENA, D. R. PAHWA, M. M. PRADHAN and K. LAL
Reflection and transmission characteristics of wire
gratings in the far infrared.
Infrared Physics, 9 , 43 (1969).

- (23). R. O. W. FLETCHER and H. STEEPLE
The crystal structure of low temperature phase of
methyllumonium alum.
Acta Cryst. 17 , 290 (1964).
- (24). A. HADNI
Possibilités actuelles de détection du rayonnement
infrarouge.
J. Physics, 24 , 694 (1963).
- (24A). A. HADNI, R. THOMAS, J. PERRIN
Sur la sensibilité d'un récepteur pyroélectrique
d'infrarouge modulé entre 10 et 300,000 cps.
Compte Rendu , Acad.Sc. Paris, t, 268 B (1969).
- (25). A. HADNI , R. THOMAS et J. PERRIN
Response of a Triglycine Sulfate Pyroelectric
Detector to high frequencies (300 k.Hz)
J; of Applied Physics, 40 , 2740 (1969).
- (26). A. HADNI, Y. HENNINGER, R. THOMAS, P. VERGNAT
et B. WYNCKE
Sur les propriétés pyroélectriques de quelques
matériaux et leur application à la détection de
l'infrarouge.
J. Phys. 26 , 345 (1965).
- (27). J. H. LUDLOW & E. H. PUTLEY
Infrared radiation detection by pyroelectric effect.
J. Sci. Instr. 44 , 694 (1967).
- (28). A. HADNI
Essential of modern physics applied to the study
of infrared.
Pergamon Press Ltd. (1967)

- (29). M. E. LEIBA
Hétérodynage optique avec un détecteur pyroélectrique.
Compte Rendus, 268, 31 (1969).
- (30). A. HADNI
Electrical constants of Triglycine Sulphate, application to Pyroelectricity and the detection of far infrared radiation.
Congrès, New Delhi Janvier, 1969 p. 195.
- (31). A. HADNI
Improvements in the detectivity of infrared pyroelectric detectors.
Optics Communications Vol. 1, 251 (1969).
- (32). A. HADNI, B. WYNCKE, P. STRIMER, E. DECAMPS et J. CLAUDEL
Matériaux transparents dans l'infrarouge lointain (50 - 1600 μm), application aux masers optiques.
Compte Rendus de la 3e Conférence Internationale d'Electronique Quantique, 1962, Paris, Dunod Editor.
- (33). A. HADNI
L'Infrarouge Lointain
Presses Universitaires de France (1969)
- (34). A. HADNI, J. P. LAMBERT, M. M. PRADHAN et R. THOMAS
Renversement thermique de la Polarisation Spontanée
Le Journal de Physique - sous presse.
- (35). R. S. HALFORD

J. Chem. Physics, 14 , 8 (1946).
- (36). S. BHAGAVANTAM and T. VENKATARAYUDUT

Proc. Indian Acad. Sci. A 9 : 224 (1939)

- (37). A. HADNI, G. MORLOT, F. BREHAT
Spectre d'absorption dans l'infrarouge lointain de
sept halogenures anhydres et hydratés
 BaCl_2 , BaBr_2 , SrBr_2 , SrCl_2 , PbCl_2 , PbBr_2 et NaI
Spectrochimica Acta 24A , 1167 (1968).
- (38). R. S. KRISHNAN, P. S. NARAYANAN, G. M. VENKATESH
and P. SCHMIDT
Infrared and Raman Spectra of Ferroelectric alums:
Methylammonium aluminium sulfate dodecahydrate (MASD)
and Methylammonium aluminium selenate dodecahydrate
(MASED).
J. of Phys. Soc. of Japan, 28 , 233 (1970)
- (39). K. FUSHIMA and H. KATAIWA
Far infrared spectra and lattice vibrations of
Barium chloride dihydrate.
Bulletin of the chemical society of Japan, 43, 690(1970)
- (40). F. A. MILLER and C. H. WILKINSON
Infrared spectra and characteristic frequencies of
inorganic ions.
Analytical Chemistry, 24, 8, 1253 (1952).
- (41). P. VERGNAT, M. M. PRADHAN, A. HADNI, et M. MALINEAU
Absorption de cristaux hydratés dans l'infrarouge
lointain.
Compte Rendus de la Conférence Internationale,
Rennes, 1971, p 228 .
- (42). R. E. HESTER , K. KRISHNAN and C. W. J. SCAIFE
Infrared Study of water structure in salt hydrates.
The Journal of Chemical Physics, 49, 1100 (1968).
- (43). J. BENSTED and SATYA PRAKASH
Investigation of the Calcium Sulphate water system,
by infrared spectroscopy.
Nature 219 , 60 (1968).

- (44). J. V. D. ELSKEN and D. W. ROBINSON
The librational spectra of water and heavy water
in crystalline salt hydrate.
Spectrochimica Acta 17 , 1249(1961).
- (45). P. DIEM, K. H. HELLWEGE, J. JÄGER, G. SCHAACK
und F. J. SCHEDEWIE
Schwingungsspektrum von Magnesium sulfat heptahydrat
(Eposomit) und Cäsium sulfate.
Phys. Kondens Materie 7, 76-96 (1968).
- (46). H. D. VON LUTZ, H.J. KLÜPPEL, M. FEHER und S. BURSIAN
Gitterschwingungsspektren VIII Mitteilung (1)
IR und FIR Spektren von BARIUM und Strontium
halogenid monohydraten.
Berichte der Bunsen Gesellschaft Bd. 75 Nr6, 583(1971).
- (47). P. DIEM, K. H. HELLWEGE, J. JÄGER, G. SCHAACK
F. J. SCHEDEWIE
Die Eigenschwingungen des Metall-Hydratkomplexes in
 $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ und $\text{BeSO}_4 \cdot 4\text{D}_2\text{O}$
Phys. Kondens Materie 7, 52-75(1968).
- (48). J. R. FERRARO and WALKER
Comparision of the infrared spectra of the hydrates
and anhydrous salts in the systems:
 $\text{UO}_2(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Th}(\text{NO}_3)_4$
J. Chem. Phys. 45 , 550 (1966).
- (49). J. C. HILL and R. G. WHEELER
Far infrared spectra of Erbium, Dysprosium and
Samarium Ethyl Sulphate.
Phys. Rev. 152 , 482-494 (1966).
- (50). H. POULET et J. P. MATHIEU
Spectres de vibration et symétrie des cristaux
Gordon & Breach, Paris

- (51). SHANSHANKA S. MITRA
§Infrared and Raman Spectra due to lattice vibrations)
Optical Properties of Solids,
Plenum Press , 1969, p333
- (52). B. WYNCKE
Spectre dans l'Infrarouge lointain des vibrations
extrenes de quelques cristaux aromatiques.
Thèse de Docteur ès Sciences Physiques (1970), NANCY.
- (53). MANSEL DAVIES
Infrared Spectroscopy and Molecular Structure
Elsevier Publishing Company, (1963).
- (54). C. KITTEL
Quantum Theory of Solids
John Wiley & Sons , Inc. (1963)
- (55). HELMHOLZ LINDSAY
The crystal structure of Neodymium Bromate
Enneahydrate, $\text{Nd}(\text{BrO}_3)_3 \cdot 9\text{H}_2\text{O}$
J. of Amer. Chemical Society 61 , 1544 (1939).
- (56). S. A. POLLACK
Application of space group theory to the vibrational
problem of di-tetramethyl ammonium Uranium Hexachloride.
J. of Chem. Phys. 38 , 98(1963).
- (57). W. G. RALPH WYCKOFF
Crystal Structure, Second Edition, Vol. 3, p 790.
Interscience Publishers , New York.
- (58). H. LIPSON and C. A. BEEVERS,

Proc. Roy. Soc; (London) A 148 , 664 (1935)
- (59). H. LIPSON

Phil. Mag. (7) 19 , 887 (1935).

(60). H. LIPSON

Nature , 135 , 912 (1935).

(61). H. LIPSON

Proc. Roy. Soc. (London) A 151, 347 (1935).

(62). R. PEPINSKY ,F. JONA, G. SHIRANGE

Phys. Rev. 102 , 1181 (1956).

(63). F. JONA and G. SHIRANGE

FERROELECTRIC CRYSTALS,

Pergamon Press Ltd., 1962

(64). Y. OKAYA, M. S. AHMAD, R. PEPINSKY and V. VAND

Z. Krist., 109 , 367 (1957).

(65). R. O. W. FLETCHER and H. STEEPLE

Dimorphism in methylammonium alum

Acta Cryst. 15, 960 (1962).

(66). R. O. W. FLETCHER and H. STEEPLE

THE crystal structure of the low temperature phase
of methylammonium alum.

Acta Cryst. 17 , 290 (1964).

(67). I. S. ZHELUDEV

Physics of crystalline dielectrics Vol. 1 p.113

Plenum Press , New York, 1971.

(68). W. G. RALPH WYCKOFF

Crystal structures II nd. Edition Vol. 3 p 872

Interscience Publishers, New york.

NOM DE L'ETUDIANT : PRADHAN Man Mohan

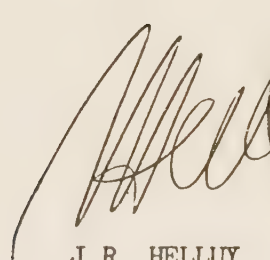
Nature de la thèse : DOCTORAT D'UNIVERSITE

Vu, Approuvé

et permis d'imprimer

NANCY, le 29. 9. 72.

Le Président du Conseil de l'Université de NANCY I


J.R. HELLUY



